Лакокрасочные материалы и их применение

2

1974

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Дата	Просмотрел Ф. И. О. Цех № телеф	Рекомендовано	Для:			
		Кому /Ф.И.О./ цех	Внедрения	Ознакомления	Необходимо в повседн. работе	На будущее

Лакокрасочные материалы и их применение



ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

Журнал издается с 1960 года

ДВУХМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

СОЦИАЛИСТИЧЕСКИЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА В/О «СОЮЗКРАСКА» на 1974 год

Выполнить годовой план по объему реализуемой продукции	29 декабря
Дать сверх плана продукции на сумму, млн. руб.	10,0
в том числе лакокрасочных материалов, тыс. тонн	8,0
минеральных удобрений, тыс. тонн усл. ед.	10,0
в том числе фосфорных, тыс. тонн усл. ед.	3,0
серной кислоты тыс. тонн	5,0
цинковых белил, тыс. тонн	0,5
цветных пигментов, тыс. тонн	1,5
свинцовых окислов, тыс. тонн	0,1
товаров народного потребления, млн. руб.	1,5
Получить сверхплановой прибыли, млн. руб.	1,5
Перевыполнить утвержденное задание по росту производительности труда, %	0,4
Обеспечить сверхплановую экономию сырья, млн. руб.	1,0
электроэнергии, млн. кВт·ч	10,0
теплоэнергии, тыс. Гкал	30,0
топлива, тыс. тонн (условного)	5,0
Сэкономить касторового масла (за счет применения хлорпарафина и хлопкового масла), тыс. тонн	6,0
Получить условную годовую экономию от внедрения изобретений и рационализаторских предложений в сумме, тыс. руб.	7000
Освоить новых видов продукции	28
в том числе товаров народного потребления	4

Представить на присвоение Знака качества по государственной аттестации видов продукции	16
Подготовить новых и повысить квалификацию рабочих, ИТР и служащих в количестве, тыс. чел.	12,5
В целях повышения качества, производительности труда и высвобождения дефицитных видов сырья:	
— внедрить на Рижском ЛКЗ серийное производство алюминиевого грунта УР-1154 для автомобильных колес	I квартал
— освоить на Черновицком химическом заводе выпуск брусковых полировочных паст	IV квартал
— внедрить на Ярославском химическом комбинате непрерывный метод производства густотертых цинковых белил	II квартал
— закончить на всех предприятиях отрасли монтаж установок для разгрузки белых пигментов, сурика, мумии и железоокисных пигментов из мягких резино-кордных контейнеров с механизацией их подачи на замес	IV квартал
Ввести на 1 месяц раньше установленного срока производственные мощности:	
— на Крымском заводе пигментной двуокиси титана цех железоокисных пигментов;	
— на Черкесском ЛКЗ производство эмалей на конденсационных смолах на 3 тыс. тонн;	
— на Челябинском ЛКЗ производство милори на 0,35 тыс. тонн	
— на Черновицком химическом заводе производство вспомогательных материалов на 3 тыс. тонн	
Освоить на 1 месяц раньше установленного срока вновь введенные мощности:	
— на Лидском ЛКЗ цех ПВХ эмалей;	
— на Крымском заводе пигментной двуокиси титана производства серной кислоты и сернокислого алюминия;	
— На Котовском ЛКЗ производство эпоксидных смол	
За счет интенсификации действующих производств, механизации и модернизации оборудования увеличить мощности по производству лакокрасочных материалов, тыс. тонн	26,1
Ввести в эксплуатацию объекты непроизводственного назначения:	
жилые дома общей площадью, тыс. м^2	43,2
детские дошкольные учреждения, колич. мест	460

Решения XXIV съезда КПСС — в жизнь!

Основные задачи, стоящие перед лакокрасочной промышленностью, и пути их технического осуществления

Б. Б. КУДРЯВЦЕВ
(В/О «Союзкраска»)

Производство лакокрасочных материалов в нашей стране в настоящее время достигло 2,6 млн. т, и по объему их выпуска СССР прочно занимает второе место в мире после США (4,3 млн. т). Несмотря на высокий уровень производства, потребность народного хозяйства страны в лакокрасочных материалах обеспечивается далеко не полностью. Задачи, стоящие перед нашей промышленностью, вытекают в первую очередь из необходимости максимального удовлетворения потребности различных отраслей промышленности и населения как по объему выпуска эмалей и лаков, так и по ассортименту. Возможности отрасли в решении этой задачи во многом лимитируются острым дефицитом основных видов сырья, в условиях которого лакокрасочная промышленность развивается в течение многих лет.

Наряду с увеличением объемов производства, технический прогресс в отрасли определяется созданием новых технически совершенных материалов, развитие производства которых характеризуется следующими факторами:

— ужесточение условий эксплуатации изделий, промышленное освоение новых конструкционных материалов, требующих покрытий с долговечностью до 10—15 лет в условиях воздействия различных разрушающих факторов — температуры, агрессивных сред, высокой влажности и т. д.;

— внедрение новых технологических процессов нанесения и сушки покрытий (окраска в электростатическом поле, электроосаждением, сушка ультрафиолетовым и инфракрасным излучением и быстрыми электронами) обусловливает необходимость применения принципиально новых видов лакокрасочных материалов и технологических процессов их производства;

— повышение санитарно-гигиенических требований в окрасочных цехах, актуальность проблемы резкого снижения вредных выбросов в атмосферу ставит задачу создания материалов, не содержащих вредные летучие растворители.

Именно эти факторы характеризуют главные задачи, стоящие перед лакокрасочной промышленностью, и определяют основные направления ее развития. Успешная реализация этих направлений связана не столько с разработкой рецептур и созданием мощностей по производству новых материалов, сколько с решением сырьевой проблемы, созданием базы по производству новых видов сырья и синтетических заменителей. Таким образом, проблема обеспечения сырьем является наиболее важной и требующей скорейшего решения для обеспечения технического прогресса и роста объемов производства в отрасли.

Анализ выпускаемого ассортимента лакокрасочных материалов выявляет чрезмерно высокий удельный вес эмалей и лаков на масляной основе:

	1970 год	1975 год
Лакокрасочные материалы на основе		
конденсационных смол	28,0	36,5
полимеризационных смол	3,0	4,9
эфиров целлюлозы	11,0	11,0
водных дисперсий полимеров	1,5	5,1
масел и олиф	51,5	37,4
Растворители	4,2	3,8

Лакокрасочная отрасль уже сейчас подготовлена к резкому увеличению выпуска алкидных эмалей и лаков взамен чисто масляных. Разработаны рецептуры с применением таллового масла и его жирных кислот, нафтеновых, бензойной и *п-трет*-бутилбензойной кислот; введены в строй производства на базе современного оборудования, позволяющие изготовлять практически неограниченный ассортимент алкидных лаков. Однако увеличение объема выпуска этих материалов сдерживается как недостаточным производством и низким качеством заменителей, так и дефицитностью многоатомных спиртов (глицерин, пентаэритрит, триметилолпропан) и поликислот. С целью сокращения этого дефицита принято решение о преимущественном развитии на предприятиях отрасли производств этих полупродуктов. Так, в 1974 году на Лидском лакокрасочном заводе будут введены мощности по производству фталевого ангидрида на 24,0 тыс. т, в десятой пятилетке намечается создание крупных

специализированных производств лаков в комплексе с полупродуктами — фталевым ангидридом и пентаэритритом мощностью 160 тыс. т лаков на Лидском и Черкесском заводах, а также производство триметилолпропана на одном из предприятий отрасли.

Однако намечаемое увеличение производства лакокрасочных материалов не приведет к абсолютному снижению потребления растительного сырья (даже с учетом планируемого роста удельного веса алкидных лаков и эмалей) без изыскания новых легко доступных синтетических заменителей.

Одной из основных задач, стоящих перед нашей наукой и промышленностью и имеющих важнейшее народнохозяйственное значение, является подбор новых видов синтетических заменителей растительного сырья и промышленное производство материалов на их основе. Поэтому этой проблеме уделяется серьезное внимание как в планах работ НИИ отрасли, так и в тематике ЦЗЛ заводов.

Остановимся на наиболее перспективных направлениях решения этой проблемы.

Большой практический интерес представляют лакокрасочные материалы на основе α-разветвленных кислот, которые получают методом оксосинтеза масляного альдегида с CO или теломеризацией этилена. Материалы на основе алкидных смол, модифицированных α-кислотами, не только не содержат растительных масел, но обладают высокими декоративными и защитными свойствами. На базе этих алкидов разработаны и внедрены в промышленность лак МЛ-155 для защиты металлизированных пластмасс, успешно испытана на ВАЗе покрывная эмаль МЛ-1121.

На предприятиях В/О «Союзоргсинтез» намечен ввод производств α-разветвленных кислот мощностью более 10 000 т в год, в связи с чем в ГИПИ ЛКП и ЦЗЛ заводов проводятся интенсивные разработки лакокрасочных материалов на их основе. Учитывая, что α-разветвленные кислоты в рецептурах эмалей высвобождают эквивалентное количество растительных масел, большую экономическую эффективность и высокое качество разработанных рецептур, а также повышенный интерес к новому виду сырья со стороны ряда зарубежных фирм, В/О «Союзоргсинтез» необходимо взять под особый контроль строительство цехов по производству α-кислот и обеспечить их ввод в установленные сроки.

Большую экономию растительных масел может дать широкое использование нефтехимического сырья. Проведенные в этом направлении работы показали принципиальную возможность модификации алкидных и масляных связующих, улучшающей качество конечных продуктов при экономии в рецептуре эмалей 10—15% растительных масел. В 1973 году разработаны рецептуры олиф и масляных красок с использованием низкомолекулярных каучуков. Промышленные испытания олиф, модифицированных полибутадиеновым каучуком СКДН-50 (15—30% от массы связующего), дали положительные результаты. В 1974 году предполагается создание рецептур эмалей на базе дивинилпипериленового каучука СКДПН-50, что обусловлено избыточными ресурсами пиперилена и дефицитом дивинила. Наличие в нефтехимической промышленности свободных мощностей по производству низкомолекулярных каучуков позволяет реально ориентировать лакокрасочную промышленность на их широкое промышленное внедрение уже в 1974—1975 годах.

Дальнейшее развитие модификация низкомолекулярными каучуками получит при разработке рецептур высококачественных водоразбавляемых материалов. Для этих целей возможно использование специальных типов стереорегулярного *цис*-полибутадиена, разработка промышленной технологии которого завершается в 1974 году Ярославским ВНИИМСК. Только применение этого продукта в производстве электрофорезных грунтов с высокой рассеивающей способностью позволит сэкономить за пять лет более 10 000 т касторового масла. Следует подчеркнуть особую важность скорейшего промышленного внедрения новой марки каучука на предприятиях Миннефтехимпрома не только в связи с актуальностью вопроса экономии касторового масла, но и с учетом высокого спроса на указанный продукт, который в настоящее время монопольно изготавливается только фирмой Hulls (ФРГ).

В 1974—1975 годах на первый план должна быть выдвинута разработка полупродуктов для различных конденсационных смол на основе пиперилена. В настоящее время в связи с отсутствием промышленной технологии переработки пиперилен по существу является отходом производства. Проведенные ГИПИ ЛКП и ВНИИСК разработки позволяют предложить промышленный метод димеризации пиперилена с дальнейшим образованием моноэпоксида и диола на его основе. Разрабатываются полиэфирные смолы с использованием циклоалифатического диола на основе пиперилена, являющегося полноценным заменителем многоатомных спиртов и растительных масел. Процесс получения диола из димера пиперилена можно внедрить на предприятиях лакокрасочной промышленности, что повышает ценность проведенных исследований.

Не менее интересным и весьма перспективным для использования в рецептурах высококачественных водоразбавляемых материалов горячей и воздушной сушки и безмасляных полиэфирных смол является создание технологии получения аллиловых спиртов и их эфиров из пиперилена, в результате чего появится дополнительная возможность использования этого дешевого и легко доступного нефтехимического сырья.

Другим важным источником нефтехимического сырья, позволяющим существенно снизить жирность алкидных смол и уменьшить содержание полиспиртов, являются α-олефины C_8—C_{10} и диолы на их основе. В этой пятилетке будет разработана и опробована в промышленных масштабах технология производства безмасляных полиэфиров из α-олефинов; одновременно, совместно с Миннефтехимпромом, должна быть решена задача увеличения производства этого продукта.

Перечисленные материалы далеко не полностью исчерпывают возможности привлечения новых легко доступных видов сырья в лакокрасочное производство. Институтами и ЦЗЛ заводов не уделяется достаточного внимания разработке рецептур

эмалей и лаков на основе нефтеполимерных смол, свободные ресурсы которых в промышленности страны велики. Решение проблемы использования этих «отходов» нефтехимического производства уже сейчас стало важнейшей народнохозяйственной проблемой. Необходимо уже в 1974 году совместно с НИИ Миннефтехимпрома поставить проблемные работы по стандартизации качества нефтеполимерных смол, их модификации для обеспечения требуемых лакокрасочному производству свойств и утверждению ТУ, гарантирующих эти свойства. Одновременно в планах исследовательских лабораторий необходимо расширить тематику по разработке рецептур материалов на их основе. Уже сейчас ряд предприятий местной промышленности успешно использует нефтеполимерные смолы для модификации масляных связующих и красок.

Серьезной проблемой на ближайшее время является подбор эффективного и недефицитного заменителя канифоли. Имеющиеся рецептуры алкидных смол с использованием в качестве заменителей бензойной, *п-трет*-бутилбензойной, нафтеновых кислот не обеспечены сырьевой базой. Не успела наша промышленность разработать и внедрить в производство алкидные смолы, модифицированные нафтеновыми кислотами, возникла проблема подбора заменителя этому «заменителю» в связи с недостаточным его выпуском. Миннефтехимпром планирует развитие производства бензойной кислоты только для нужд пищевой промышленности, а производство изомерных *трет*-бутилбензойных кислот вообще не намечается, несмотря на многочисленные обоснования необходимости их выпуска и широкое развитие производства лакокрасочных материалов на основе этого продукта за рубежом.

Наиболее реальным и доступным заменителем живичной и экстракционной канифоли является талловая канифоль. В настоящее время она резко уступает по качеству (температура плавления, содержание неомыляемых) растительному продукту. Необходимо серьезно изучить природу примесей талловой канифоли, влияние различных модификаторов, обеспечивающих возможность использования ее без ухудшения качества конечных продуктов, разработать теоретические основы создания рецептур высококачественных материалов на ее основе. Одновременно совместно с НИИ лесохимической промышленности следует провести работы по повышению качества талловой канифоли и доведению ее до уровня требований нашей промышленности.

Ранее упоминалось о дефиците нафтеновых кислот, который является основной причиной неполной загрузки крупной мощности по производству сиккативов, введенной на Черкесском химическом заводе в 1972 году. Для устранения этого дефицита наиболее перспективна разработка рецептур сиккативов на основе СЖК. Эта проблема успешно решена за рубежом, и ряд фирм выпускает сиккативы на СЖК в промышленных масштабах, причем качество их по ряду показателей превосходит нафтенатные. В 1974—1975 годах в отрасли должна быть проведена работа (совместно с НИИ Миннефтехимпрома) по выбору оптимального типа СЖК, стандартизации их качества и созданы рецептуры и промышленная технология их производства.

Особое место в структуре потребления растительного сырья в лакокрасочной промышленности занимает касторовое масло. На базе его изготавливаются наиболее высококачественные материалы для автомобильной промышленности, сельхозмашиностроения, промышленности бытовых электроприборов, полимеризационные эмали и лаки, электрофорезные грунты и т. д. Значительная часть потребляемого касторового масла покупается за рубежом.

Предприятиями и НИИ отрасли в 1972—1973 годах проведена большая работа по замене касторового масла на менее дефицитные материалы. Так, практически исключено потребление касторового масла и алкидов на его основе в рецептурах нитро- и полимеризационных лаков и эмалей с заменой его на хлорпарафины и алкиды на СЖК. Разработаны и в 1974 году будут широко внедрены новые марки эмалей и лаков (МЛ-242, МЛ-158, МЧ-52, МЛ-1156, МЛ-165) на основе менее дефицитного хлопкового масла, новые автомобильные эмали на основе алкидов на СЖК и кокосовом масле (МЛ-197, МЛ-152, МЛ-12), что позволит сэкономить в 1974 году более 6,5 тыс. т касторового масла. Тем не менее реальное потребление нашей промышленностью касторового масла в последние годы девятой пятилетки составит не менее 10—12 тыс. т в год. Дальнейшее сокращение потребления этого дефицитного вида сырья возможно только за счет разработок рецептур гидротормозной жидкости на основе синтетического сырья (примерно 40% потребности), которая ведется НИИ В/О «Союзбытхим», ускорения промышленного внедрения нового электрофорезного грунта на основе низкомолекулярного каучука с одновременной организацией Миннефтехимпромом производства этого заменителя в объеме не менее 5,0 тыс. т в год (около 30% потребности касторового масла) и перевода рецептур автомобильных эмалей на α-разветвленные кислоты. Другими словами, решение проблемы устранения дефицита касторового масла в десятой пятилетке в лакокрасочной промышленности практически полностью зависит от успешной работы смежных объединений Минхимпрома и Миннефтехимпрома.

Даже весьма краткое перечисление возможностей отрасли по устранению дефицита растительного и пищевого сырья, являющегося важнейшей базой для лакокрасочной промышленности, показывает, что уже в настоящее время имеются реальные синтетические заменители, промышленное внедрение которых позволит существенно облегчить решение важнейшей задачи отрасли — максимального увеличения объема производства лакокрасочных материалов и обеспечения ими потребности народного хозяйства.

Однако эта проблема не может быть решена однозначно за счет подбора и реализации недефицитного сырья в рецептурах традиционных продуктов. Вряд ли таким путем можно добиться резкого улучшения качества лакокрасочных материалов и тем самым обеспечить технический прогресс в отрасли. Наиболее перспективным путем, позволяющим решить задачу экономии растительного сырья, повышения качества лакокрасочных материалов, производительности труда на стадии окраски изделия, а также важнейшие народнохозяйственные проблемы

загрязненности атмосферы и т. д., является разработка и промышленное внедрение новых материалов на синтетической основе.

Одним из самых перспективных направлений технического прогресса отрасли и народного хозяйства в целом является разработка принципиально новых видов лакокрасочных материалов, не содержащих растворителей. Актуальность этого направления подтверждается специальным законом, принятым на сессии Верховного Совета в 1972 году. Полезно напомнить, что в США также имеются специальные законы по охране природы, в которых оговаривается возможность применения лакокрасочных материалов, содержащих растворители, только до 1980 года; единственный растворитель, применение которого не ограничивается — уайт-спирит.

Уже сейчас имеются определенные успехи в этом направлении. Разработаны и выпускаются в опытно-промышленных масштабах порошковые материалы на основе термопластичных — поливинилхлоридных, поливинилбутиральных и полиэтиленовых и термореактивных — эпоксидных, полиэфирных, акриловых смол. Производство термореактивных порошков развивается и, по-видимому, будет развиваться более быстрыми темпами, благодаря их технологичности при нанесении.

В 1974—1975 годах будет организовано полупромышленное производство эпоксидных порошков на Ярославском химическом комбинате и полиэфирных — на Черновицком лакокрасочном заводе с общим объемом выпуска около 1000 т в год, целевое назначение которых — обеспечение потребности вводимых цехов по окраске деталей мотоциклов и бытовых холодильников. На базе отечественной технологии разрабатывается комплекс оборудования для производства порошков единичной мощностью 5000 т в год; в десятой пятилетке намечается ввести цеха по производству термореактивных порошков.

Развитие ассортимента порошковых материалов будет происходить в направлении создания порошков на основе полиуретановых, фторопластовых, карбамидных и других типов смол, порошков с ускоренным временем и пониженной температурой отверждения, разработки рецептур материалов с повышенными декоративными свойствами.

Весьма перспективно создание материалов, не содержащих растворителя, на основе низкомолекулярных смол, олигомеров, активных растворителей. Ассортимент таких материалов в настоящее время ограничивается мебельными лаками на ненасыщенных полиэфирных смолах. Завершается разработка материалов на базе низкомолекулярных эпоксидных смол — в 1974 году намечено выпустить их первые промышленные серии. Несомненно, следует усилить работы в этом направлении с применением в качестве активных растворителей глицидиловых эфиров, акриловых олигомеров, низковязких отвердителей и т. д. Особенно перспективны эти материалы для новых методов сушки покрытий и в первую очередь отверждения быстрыми электронами в процессах окраски деталей из древесины и рулонного металла.

Разновидностью упомянутых выше материалов являются системы, наносимые из горячего расплава. Процесс нанесения таких покрытий впервые разработан фирмой Berger (Англия) и внедрен для окраски рулонного металла. Несмотря на то, что технология требует специфического оборудования для окраски (камеры для плавления покрытия, обогреваемые валки для нанесения), отсутствие сушильных камер, большой выигрыш в производственных площадях и малая загазованность окрасочных цехов обусловливают высокую экономическую эффективность. В 1974 году этот процесс впервые будет внедрен на Челябинском металлургическом заводе. Планируется ввод 14 таких линий на предприятиях черной металлургии и производство материалов, наносимых из горячего расплава, предполагается довести до 15—20 тыс. т.

Одним из наиболее перспективных путей комплексного решения задач повышения качества и технологичности лакокрасочных материалов, обеспечения высокой производительности и требуемых санитарно-гигиенических условий в окрасочных цехах является развитие производства водоразбавляемых материалов. Эти материалы уже сейчас играют серьезную роль в общем балансе выпуска наиболее ответственной продукции.

Отечественной промышленностью освоен выпуск грунтовки ФЛ-093, эмалей ФЛ-149 и МС-278 (для оптических приборов). Разработан и будет внедряться ассортимент электрофорезных материалов на основе алкидно-меламиновых (МЛ-28), алкидно-эпоксидных (ЭП-2100, ЭП-074) систем, акриловая эмаль для окраски холодильников. В 1974 году будет организовано производство алюминиевой эмали УРФ-1154 для окраски колес автомобиля «Жигули», пассивирующих грунтовок для отделки цветных металлов на основе водорастворимых уралкидов. Объем производства этих материалов в десятой пятилетке необходимо довести до 30—40 тыс. тонн.

Дальнейшее развитие производства материалов для электроосаждения связано с разработкой эпокси-эфирных, акрилово-меламиновых, алкидно-уретановых грунтов и эмалей с высокой рассеивающей способностью; важнейшая задача — создание универсальной грунт-эмали, позволяющей за один слой получить покрытие требуемой толщины с высокими декоративными и защитными свойствами. Интересным путем достижения таких качественных показателей является разработка материала, наносимого катофорезом.

Выпуск водоразбавляемых материалов, предназначенных для нанесения методами струйного облива и окунания, серьезно отстает; в течение нескольких лет разрабатывался грунт для окраски деталей автомобиля методом струйного облива, однако проведенные промышленные испытания показали значительные недостатки нового материала и несоответствие его как требованиям потребителей, так и показателям лучших зарубежных образцов. Ликвидация этого отставания является одной из важнейших задач отраслевых институтов.

Водоразбавляемые материалы на основе водных дисперсий полимеров широко применяются для окраски строительных сооружений и ремонтных работ в домашних условиях. В настоящее время промышленностью выпускаются материалы на основе поливинилацетатной дисперсии (ВА-27А), стирол-

бутадиеновых каучуков; в 1974 году планируется освоение производства акриловой дисперсионной краски АК-111. Заканчивается разработка многоцветных декоративных красок, поливинилацетатных грунтов. Эти материалы должны внедряться в 1974—1975 годах. Однако ни ассортимент водно-дисперсионных красок, ни объем производства явно не удовлетворяют требованиям потребителя. Несмотря на намечаемое в десятой пятилетке резкое увеличение производства этих материалов, их качество находится на недостаточно высоком уровне. В ассортименте отсутствуют материалы с высокой долговечностью, ярких расцветок, тиксотропные краски для одноразового нанесения толстослойных покрытий. Объемы научных исследований в этой области явно недостаточны, исследовательская база разобщена. Очень серьезной причиной, тормозящей развитие ассортимента воднодисперсионных красок, является практически полное отсутствие сырьевой базы и низкое качество связующих. Несмотря на то, что производство поливинилацетатной и сополимерных дисперсий закреплено за В/О «Союзхимпласт», продукцию на уровне Знака качества выпускает только Лидский лакокрасочный завод; производство сополимерной дисперсии винилацетата с дибутилмалеатом впервые будет также организовано на этом заводе. Вряд ли можно назвать нормальным такое положение.

В последние годы за рубежом для получения высококачественных промышленных покрытий (автомобили, приборы и т. д.) большое внимание уделяется дисперсиям полимеров в органических растворителях (НВД). Эти материалы базируются на единственно допущенном санитарными органами растворителе — уайт-спирите и позволяют получать толстые покрытия при 1—2-разовом нанесении, обладающие высокими декоративными и защитными свойствами. Разработка и внедрение таких материалов позволят комплексно решить проблему повышения качества промышленных изделий, совершенствования технологии окраски и снижения загрязненности атмосферы. Исследования в наших институтах планируется провести в 1974—1976 годах с тем, чтобы в десятой пятилетке внедрить новые материалы на автомобильных заводах страны.

Одним из путей повышения технического уровня лакокрасочной продукции является создание универсальных систем покрытий с комплексом свойств, позволяющих их эксплуатацию в самых различных условиях. Эта задача комплексно решается путем создания материалов на базе акриловых, полиуретановых и эпоксидных связующих, которые имеют высокую скорость горячей и холодной сушки, способны к нанесению самыми различными методами, образуют покрытия повышенной долговечности с высокими физико-механическими, декоративными и защитными свойствами.

Уже сейчас наша промышленность имеет возможность выпускать достаточно широкий ассортимент такого типа материалов. Разработана и в 1974—1975 годах будет осваиваться промышленностью серия акриловых материалов для защиты алюминиевых конструкций со сроком службы более 10 лет. Успешно испытаны у потребителя акриловые эмали для холодильников, автомобилей, приборов. Полупромышленное внедрение полиуретановых эмалей при окраске железнодорожных вагонов, пассажирских самолетов (УР-176) и лаков (УР-249, УР-277, УР-19) показало, что покрытия на их основе обладают уникальным комплексом свойств — прекрасный внешний вид, очень высокая твердость, прочность к истиранию, долговечность (более 15 лет), стойкость к различным атмосферным воздействиям и агрессивным средам.

Большое развитие должны получить в ближайшем будущем эпоксидные грунты и эмали. В 1973 году введен в действие на Котовском лакокрасочном заводе крупный цех по производству эпоксидных смол, отработана и внедрена промышленная технология изготовления лаковых эпоксисмол методом прямого синтеза, позволяющего получать смолы на уровне лучших образцов передовых зарубежных фирм. Сейчас наша промышленность выпускает довольно ограниченный ассортимент эпоксидных материалов и не удовлетворяет повышенного спроса потребителя. В десятой пятилетке предполагается резко увеличить производство эпоксидных материалов, расширить их ассортимент путем создания новых марок химстойких и коррозионностойких грунтов и эмалей на основе эпоксиэфиров, высокомолекулярных эпоксидных смол, композиций эпоксидных смол с алкидными и акриловыми связующими.

Естественно, что решение всех проблем, связанных с повышением качества выпускаемого ассортимента лакокрасочных материалов, создания принципиально новых видов эмалей, лаков, методов формирования и сушки покрытий, задачами резкого снижения потребления дефицитных видов сырья потребует очень большого объема научных исследований как теоретического плана, так и конкретных разработок отдельных рецептур. Даже при условии значительного укрепления научно-исследовательской базы отрасли эти работы не могут быть с достаточной степенью эффективности выполнены только научно-исследовательскими институтами Всесоюзного объединения. Поэтому все более серьезное внимание должно уделяться укреплению ЦЗЛ заводов, передаче отдельных тем как теоретического, так и прикладного характера кафедрам лаков и красок ВУЗов. Такое сотрудничество имеет ряд положительных примеров. Так, в 1973 году ЦЗЛ заводов «Свободный труд», «Победа рабочих», Днепропетровского с очень большой эффективностью выполнили ряд исследований, связанных с заменой пищевого и растительного сырья, разработкой более совершенной технологии синтеза смол и т. д. Кафедра лаков и красок Харьковского политехнического института разработала ряд рецептур эмалей и лаков на основе синтетического сырья, кафедра Ярославского политехнического института провела интересные работы по диспергированию и т. д.

В этой связи важнейшей задачей Объединения и институтов является более широкое привлечение этих исследовательских лабораторий к конкретным исследованиям, эффективная координация их действий, методическое и техническое руководство.

Непременным условием технического прогресса отрасли является совершенствование производства, повышение производительности труда, внедрение

высокоэффективных технологических процессов. Надо сказать, что в отрасли имеется хороший задел, позволяющий обеспечить планируемый на десятую пятилетку рост объемов производства и производительности труда на предприятиях.

С очень хорошими результатами проводится опытно-промышленная эксплуатация реактора емкостью 32 куб. м с электроиндукционным обогревом на Лидском лакокрасочном заводе.

Следует отметить, что с точки зрения объема реактора, метода обогрева, применяемых электрических схем эта разработка намного опередила аналогичные установки, эксплуатируемые передовыми фирмами за рубежом.

Реактор емкостью 32 куб. м будет основным реакционным аппаратом в планируемых к вводу в десятой пятилетке крупнотоннажных производствах смол и лаков мощностью до 160 тыс. тонн.

Серьезные и многообещающие исследования ведутся в области интенсификации непрерывного процесса синтеза эпоксидных смол и эпоксидированного соевого масла с применением аппаратов колонного типа с пульсационным перемешиванием. До 1975 года должны быть закончены исследовательские работы, которые закладываются в основу проектирования крупнотоннажных производств этих продуктов; ввод мощностей в действие намечен в десятой пятилетке.

Большой интерес для интенсификации производства смол и полупродуктов и повышения их качества представляет новая технология непрерывной отгонки остаточного мономера и растворителя в роторных пленочных аппаратах. Этот процесс уже в ближайшее время будет опробован в промышленных масштабах при отгонке растворителя из эпоксидных и акриловых смол для порошковых красок.

Резкое увеличение объемов производства эмалей и красок, намечаемое в десятой пятилетке, ставит серьезную задачу интенсификации их производства. Одним из основных путей решения этой задачи станет разработка новой технологии производства эмалей на основе одноколерных паст. Эта технология закладывается в основу проектирования крупнотоннажных производств эмалей и водоэмульсионных красок; она позволит значительно повысить мощность действующих цехов, расширить гамму расцветок, изготавливать только белую эмаль с набором интенсивных подцветок, а выбор требуемого тона предоставлять потребителю. Надо сказать, что этот метод удовлетворения потребностей потребителя, известный под названием «Make himself» широко распространен в капиталистических странах.

Большие экономические преимущества, наряду с высоким качеством конечного продукта, реализуются в непрерывном методе производства высоковязких лакокрасочных материалов в двушнековых смесителях — экструдерах. Использование этого оборудования дает возможность максимально механизировать производство этих весьма трудоемких в настоящее время продуктов, упростить аппаратурное оформление процесса, сократить производственные площади.

В ближайшие годы будут максимально форсированы работы по внедрению нового метода диспергирования сухих и вязких материалов с применением электромагнитных измельчителей. Новый аппарат, разработанный Ярославским филиалом ГИПИ ЛКП, успешно испытан в процессе диспергирования глинозема для брусковых полировочных паст, отрабатывается технология диспергирования других материалов, а также организуется производство новых аппаратов на предприятиях отрасли. Первые промышленные испытания нового аппарата, проведенные в 1973 году, показали, что его производительность в несколько раз выше серийно применяемых.

Однако имеется ряд весьма серьезных нерешенных проблем, резко снижающих эффективность внедрения новой техники на предприятиях отрасли.

К числу наиболее важных относится проблема фильтрации лаков и эмалей. Многолетняя работа институтов по созданию эффективной высокопроизводительной системы фильтрации к положительным результатам не привела, и в настоящее время в отрасли не имеется технически обоснованного решения этой задачи. До сих пор не освоено промышленное производство отечественных патронных фильтров, не завершены испытания шайбовых фильтров с автоматическим сбросом осадка, работы по созданию новых систем фильтрации организованы на низком уровне. Следует ясно себе представлять, что без решения этой проблемы невозможен технический прогресс отрасли; необходимы самые срочные меры по укреплению службы фильтрации и эффективной организации работ в этом направлении.

Нерешенной и весьма сложной является проблема тары для лакокрасочных материалов. Низкий уровень производства и обработки тары на наших предприятиях не только снижает производительность труда в отрасли, оказывает отрицательное влияние на культуру производства, но и приводит к снижению качества выпускаемой продукции. Единственным путем решения этой проблемы является создание высокомеханизированных комплексных участков по производству, нанесению покрытия, обжигу и мойке оборотной тары, расширение потребления тары одноразового использования, более широкое применение полимерных материалов для ее производства.

Конечно, задачи, стоящие перед лакокрасочной промышленностью, не ограничиваются перечисленными выше, однако именно они определяют успешное решение вопросов, связанных с выполнением 9 и 10 пятилетних планов, техническим прогрессом нашей отрасли. Только конкретизация направления работ институтов, тесный контакт с предприятиями и организациями смежных отраслей, целенаправленная работа по решению сырьевой проблемы позволят успешно справиться с этими задачами.

Лакокрасочные материалы и полупродукты

УДК 667.612.6:667.621.64

Пленкообразующие свойства низкомолекулярных *цис*-бутадиеновых каучуков

Н. С. АБИССОВА, М. М. МОГИЛЕВИЧ, Н. А. СУХАНОВА, Б. С. ТУРОВ, Б. Ф. УСТАВЩИКОВ
(Ярославский политехнический институт)

Одним из эффективных путей экономии растительных масел в лакокрасочной промышленности является применение пленкообразователей на основе диеновых производных. За рубежом накоплен некоторый опыт использования низкомолекулярных жидких полибутадиенов [1—3] и сополимеров бутадиена с виниловыми [4] и акриловыми [5] мономерами для покрытий горячей и холодной сушки. В качестве связующих для грунтов и красок, эксплуатируемых внутри помещений, уже используются водорастворимые материалы на основе малеинизированных каучуков [1, 2], алкиды на основе аддуктов полибутадиена и малеинизированного ангидрида [1, 2], жидкие эпоксидированные каучуки [5, 6]. Отмечаются [2] высокие физико-механические свойства пленок на основе жидких каучуков и их композиций с масляными пленкообразователями.

Нами исследовались пленкообразующие свойства низкомолекулярных *цис*-полибутадиенов СКДН-Н. Каучук различного молекулярного веса синтезировали стереоспецифической полимеризацией бутадиена под действием каталитической системы нафтенат никеля — алкилалюминийгалогенид [7]. Характеристики исходных каучуков приведены в табл. 1.

Все образцы способны к пленкообразованию при нормальной и умеренно повышенной температуре в присутствии ускорителя. Однако у исходного образца полимеризация начинается с поверхности, поэтому пленки толщиной 30 мкм даже через 10 сут остаются неотвержденными у подложки. Предварительная обработка каучуков, проводимая по типу оксидирования и термообработки масел [8, с. 201—236], устраняет этот недостаток.

Оксидирование вели путем продувки воздуха через нагретый до 160—180 °С каучук в течение 5—6 ч. Вязкость оксидата контролировали по нитеобразованию: к концу обработки капля каучука при растягивании должна образовывать нити. Термообработку каучуков проводили при 250—260 °С до начала нитеобразования. Характеристика окисленных и термообработанных каучуков приведена в табл. 1.

Исследуемые каучуки стабильны при хранении*, растворимы в обычных лаковых растворителях — уайт-спирите, сольвенте, ксилоле, толуоле и совместимы с маслами, жирными и средними алкидами

Таблица 1

Образец			[η] при 25 °С (толуол)	Вязкость при 20 °С, П	Содержание звеньев в полимерной цепи, %: 1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2-	Непредельность, % к теоретическому
СКДН-Н	образец 1	исходный	0,05	7,0	85	13	2	89,9
		окисленный	0,11	32,7	83	16	1	87,7
		после термообработки	0,09	21,0	81	18	1	87,6
	образец 2	исходный	0,11	15,0	85	13	2	88,2
		окисленный	0,13	32,3	85	14	1	87,8
		после термообработки	0,12	17,9	83	15	1	96,5
	образец 3	исходный	0,23	50,0	85	13	2	95,0
		окисленный	0,17	234,0	87	12	1	94,0
		после термообработки	0,17	95,2	86	12	2	94,5

и другими пленкообразователями. Полимеризацию каучуков проводили при нормальной температуре в пленках толщиной 30—35 мкм в присутствии сиккатива № 63. Покрытие (Пк) получали на стек-

* С добавкой антиоксиданта СКДН-Н не меняют свойств при хранении в течение 2 лет.

лянной и металлической подложках наливом из толуольных растворов.

Сравнительная характеристика способности к пленкообразованию исходных и предварительно обработанных каучуков показана в табл. 2. Практическое высыхание пленок СКДН-Н происходит в технологически приемлемое время, причем в течение дальнейших 4—6 сут твердость продолжает нарастать, достигая значений, в 2—3 раза превосходящих твердость масляных Пк. С увеличением молекулярного веса каучука содержание полимера трехмерного строения в Пк и скорость его образования возрастают, однако физико-механические свойства сформировавшихся Пк практически не отличаются.

Для всех образцов каучуков характерны хорошие физико-механические свойства после завершения формирования Пк (через 6—7 сут содержание полимера трехмерного строения стабилизируется) и быстрое снижение прочности при ударе и изгибе в процессе дальнейшей выдержки при нормальных условиях.

После термообработки каучуки дают Пк с высоким содержанием полимера трехмерного строения, но более мягкие и эластичные, чем окисленные образцы. Однако в целом снижение эластичности Пк

Таблица 2

Образец СКДН-Н		Время практического высыхания, ч	Содержание полимера трехмерного строения, % в Пк				Твердость				Прочность при ударе, кгс·см				Прочность при изгибе, мм		
			Время, сут				Время, сут				Время, сут				Время, сут		
			1	2	6	30	1	2	6	30	1	2	6	30	1	6	30
Образец 1	исходный	6	49	59	62	70	0,42	0,49	0,75	0,75	40	40	50	40	1	1	5
	окисленный	4	40	46	48	56	0,43	0,45	0,60	0,65	50	50	50	40	1	1	10
	после термообработки	4	40	49	57	74	0,27	0,32	0,43	0,48	50	50	50	50	1	1	15
Образец 2	исходный	5	62	67	68	82	0,40	0,50	0,70	0,70	50	50	50	40	1	1	5
	окисленный	4	53	63	70	72	0,43	0,57	0,65	0,67	50	50	40	40	1	1	10
	после термообработки	4	67	71	72	76	0,20	0,29	0,39	0,44	50	50	50	50	1	1	5
Образец 3	исходный	4	59	65	66	78	0,44	0,62	0,70	0,75	50	50	50	40	1	1	5
	окисленный	4	58	68	74	74	0,42	0,63	0,73	0,73	50	50	50	40	1	1	10
	после термообработки	4	57	68	73	80	0,27	0,32	0,46	0,57	—	—	—	50	1	1	10

Примечания. 1. Содержание полимера трехмерного строения в пленках определялось весовым методом [9], растворитель бензол, время экстракции 8 ч.
2. Твердость [10, с. 232, 243, 253] определяли на приборе М-3, прочность при ударе на приборе У-1, прочность при изгибе — по ШГ.
3. Адгезия методом решетчатого надреза во всех случаях составляла 100%.
4. Через 10 мес пленки СКДН-Н (образец 2, окисленный и исходный) имели твердость 0,75; прочность при ударе 10.

Таблица 3

Состав композиции	Время практического высыхания, ч	Твердость				Прочность при ударе, кгс·см				Прочность при изгибе, мм		
		Время, сут				Время, сут				Время, сут		
		1	2	6	30	1	2	6	30	1	6	30
СКДН-Н + льняное масло (3 : 1), окисленная	3	0,19	0,40	0,50	0,70	50	50	40	30	1	1	3
То же (1 : 1), окисленная	2	0,20	0,30	0,50	0,70	50	50	50	40	1	1	3
То же (1 : 3), окисленная	1	0,20	0,30	0,55	0,65	50	50	50	50	1	1	1
СКДН-Н + подсолнечное масло (3 : 1), окисленная	2	0,17	0,30	0,60	0,80	50	30	30	10	1	1	3
СКДН-Н + хлопковое масло (3 : 1), окисленная	3—4	0,16	0,39	0,70	0,80	50	50	50	30	1	1	10
СКДН-Н + льняное масло (1 : 1), после термообработки	2	0,15	0,30	0,50	0,76	50	50	50	50	1	1	1
СКДН-Н + льняное масло (1 : 4), после термообработки	1—2	0,11	0,20	0,35	0,55	50	50	50	50	1	1	1
СКДН-Н + подсолнечное масло (1 : 1), после термообработки	24	0,09	0,11	0,34	0,56	50	50	50	50	1	1	1

Примечания: 1. Композиции готовили путем окисления или термообработки смесей масло — каучук в условиях, принятых для исходных каучуков.
2. Адгезия пленок во всех случаях составляла 100%.
3. Через 6 мес прочность при ударе и изгибе Пк на основе СКДН-Н + льняное масло (после термообработки) практически не изменилась.

из предварительно обработанных каучуков происходит быстрее, чем у исходных.

Ухудшение физико-механических свойств Пк во времени объясняется склонностью каучуков к окислительной деструкции [11, с. 284], что практически исключает возможность их применения в чистом виде. Поэтому были исследованы способность к пленкообразованию и физико-механические свойства Пк на основе их композиций с растительными маслами (табл. 3).

Введение масла в каучук практически не влияет на продолжительность высыхания, но значительно повышает стабильность физико-механических свойств Пк во времени. Оптимальные свойства имеют композиции, состоящие из 2—4 ч. льняного масла и 1 ч. каучука, причем лучшие показатели имеет композиция, подвергнутая предварительной термообработке.

Испытания пигментированных цинковыми белилами композиций каучуков с растительными маслами, проведенные в ГИПИ ЛКП в сравнении с красками МА-11 и МА-15 производства завода «Свободный труд» (термостарение, водостойкость, атмосферостойкость), показали, что эти образцы удовлетворяют ГОСТ 10503—71 на «Краски масляные и алкидные, готовые к употреблению», хотя по атмосферостойкости уступают последним.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gorke K., Hesse K. Chem. Ind., 1971, v. 23, No 9, p. 596.
2. Heidel K., Dittman W. Chimia, 1968, Bd. 22, Nr 5, S. 213.
3. Austral. Manuf., 1962, v. 47, No 2409, p. 72.
4. Пат. США 3113695, 1963.
5. Пат. США 3198709, 1963.
6. Пат. США 32996179, 1967.
7. Туров Б. С. и др. В кн.: Сборник научных трудов ЯПИ «Химия и химическая технология». Серия: Каучук и резина. Ярославль, Ярославский политехнический институт, 1974, с. 6.
8. Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. Л., Госхимиздат, 1955. 652 с.
9. Варламов В. С., Оятева Г. И. Труды ВНИИ жиров. Л., 1958, т. 18, с. 169.
10. Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.-Л., Госхимиздат, 1952. 450 с.
11. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей. Пер. с англ. М., «Химия», 1971. 320 с.

УДК 661.8:667.622.114 724

Об использовании флотобарита в производстве литопона

Е. И. ГЕРБИЛЬСКИЙ, Л. Д. ГОРОХОВА, Э. М. ДРАГУЛИН

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

До настоящего времени в производстве литопона применяется природный кусковой барит, ресурсы которого ограничены. За рубежом (ГДР, ЧССР) на ряде действующих литопонных производств отказались от кускового барита и используют флотационный, представляющий собой отход производства цветных и благородных металлов, химический состав которого зависит от вида перерабатываемых руд. Предпосылками для использования флотобарита является значительная сырьевая база, а также исключение операций дробления и размола барита вследствие его высокой дисперсности. Однако высокая дисперсность продукта влечет за собой ряд осложнений: пылеунос, шубообразование в печи, запыленность производственных помещений. На отечественных производствах удельная производительность печей, работающих на кусковом барите (как с единицы поверхности, так и с единицы объема печи), приблизительно в 2 раза больше, чем производительность близких по размерам печей, работающих на флотационном барите в ГДР.

В СССР работы по использованию флотобарита в производстве литопона проводятся на Кутаисском литопонном заводе.

Целью описываемой работы являлось изучение восстановления флотобарита и выщелачивания полученного плава с последующим синтезом на его основе литопона.

Использованный флотационный баритовый концентрат представлял собой тонкодисперсный порошок светло-серого цвета следующего химического состава (%): $BaSO_4$ — 90,0; $BaCO_3$ — 0,32; $CaCO_3$ — 4,0; SiO_2 — 0,75; Fe_2O_3 — 0,41.

Влажность флотобарита 0,4%. В отдельных опытах были использованы образцы с содержанием $BaSO_4$ 92—93%.

Дисперсионный состав баритового концентрата (ситовой метод):

Величина частиц, мм	>0,1	0,1—0,08	0,08—0,05	0,05—0,04	<0,04
Количество частиц, %	0,15	1,10	2,69	4,86	91,2

Опыты по восстановлению баритового концентрата проводили в фарфоровых тиглях (диаметр 55, высота 45 мм) в лабораторной муфельной печи. В качестве восстановителя использовали коксик с влажностью 18—21% и зольностью 13,5—16%. Коксик предварительно высушивали и измельчали до размера частиц 0,5—2,5 мм. При приготовлении шихты особое внимание обращали на тщательность перемешивания флотобарита и коксика. Для установления режима обжига флотобарита изменяли состав шихты, температуру и длительность процесса. Так как в производстве литопона используется водный раствор BaS, полученный плав измельчали и анализировали на содержание сульфида бария. Считают [1], что барит восста-

навливается не углеродом, а окисью углерода, которая образуется при сгорании угля в условиях недостатка кислорода, и далее процесс идет по схеме: $BaSO_4+4CO \longrightarrow BaS+4CO_2$.

Результаты опытов по восстановлению барита показали, что с повышением температуры прокаливания процесс значительно ускоряется; с увеличением содержания коксика в шихте (10 : 2 и 10 : 2,5) процесс протекал весьма полно и степень восстановления барита в этих условиях достигала 90—95%. Дальнейшее увеличение содержания восстановителя в шихте приводило к обеднению плава сульфидом бария за счет образования углекислого бария по схеме: $BaS+4CO_2 \longrightarrow BaCO_3+SO_2+3CO$.

При проведении процесса восстановления существенное значение придается свойствам плава, в частности его спекаемости и жесткости. В принятых нами условиях обжига наибольшее влияние на эти свойства оказывала температура процесса. Плав, полученный при 800, 900 и 1000 °С, не спекался и оставался мягким. Спекание наблюдалось лишь при 1100 °С. Одновременно увеличилась и жесткость остывшего плава. Влияние длительности обжига сказывалось в меньшей степени, однако во всех случаях с увеличением длительности обжига до 2—3 ч спекаемость плава несколько увеличивалась. Обычно склонность барита к спеканию и шубообразованию объясняют присутствием примесей — в основном двуокиси кремния и окислов железа [2, с. 201—210].

Для уменьшения спекаемости плава, а также для снижения пылеуноса, обусловленного высокой дисперсностью флотобарита, рекомендуется гранулировать барит или шихту. Однако сведения по поводу применяемых при этом связующих носят противоречивый характер. В связи с этим представлялось необходимым провести опыты по грануляции флотобарита с применением различных связующих и выявить их влияние на процесс восстановления барита.

Гранулированию подвергали как барит, так и шихту состава $BaSO_4 : C = 10 : 2,5$. В качестве связующих использовали воду, жидкое стекло, суспензию алебастра и сульфит-спиртовую барду. Гранулы величиной 2—7 мм готовили перемешиванием флотобарита или шихты со связующим и обкатыванием образующихся агрегатов по чаше*, подсушивали при 100 °С, испытывали на прочность методом «раздавливания» под нагрузкой и прокаливали в условиях, аналогичных принятым ранее (1000—1100 °С, 1,5 ч). В случае обжига гранул из барита к ним добавляли коксик в соотношении $BaSO_4 : C = 10 : 2,5$.

Результаты опытов показывают, что наибольшая прочность гранул обеспечивалась в случае применения в качестве связующего жидкого стекла и алебастра (см. таблицу). При обжиге гранулированной шихты степень восстановления была несколько выше, чем при обжиге гранулированного барита, что вполне согласуется с имеющимися данными [3, с. 433]. При использовании сульфит-спиртовой барды достигалось более высокое содержание сернистого бария в плаве, в случае жидкого стекла и алебастра происходило спекание плава и повышалась его жесткость. Следует также отметить тенденцию к некоторому снижению степени восстановления барита с увеличением прочности гранул.

Связующее	Прочность гранул, кгс/см²	Содержание BaS в плаве, %
Гранулы из шихты		
10%-ный раствор жидкого стекла	0,250	77,8
5%-ный раствор алебастра . . .	0,310	76,8
5%-ный раствор сульфит-спиртовой барды	0,021	82,5
10%-ный раствор сульфитспиртовой барды	0,028	79,4
Гранулы из баритового концентрата		
10%-ный раствор жидкого стекла	0,320	69,3
5%-ный раствор алебастра . . .	0,270	77,0
10%-ный раствор сульфит-спиртовой барды	0,030	79,4

Примечание. Во всех опытах количество связующего составляло 10% от массы шихты.

Нами были проведены также опыты по выщелачиванию плава, полученного восстановлением испытуемого барита в различных условиях. Выщелачивание осуществляли в фарфоровом стакане емкостью 2 л, снабженном мешалкой. Количество воды соответствовало соотношению твердая фаза : жидкая фаза = 1 : 6. Температура воды 70—80 °С. Для установления скорости процесса отбирали пробы раствора через определенные промежутки времени и анализировали на содержание BaS, после чего рассчитывали степень выщелачивания плава. В результате обобщения данных ряда опытов было обнаружено, что процесс протекал весьма быстро и полно: уже через 15 мин степень выщелачивания достигала 95%.

На основе полученного раствора BaS и цинкового купороса по обычной методике [2] в лабораторных условиях были синтезированы образцы литопона, испытание которых по ГОСТ 907—53 на литопон показало, что они полностью соответствуют требованиям стандарта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юшкевич Н., Спиридонов П. Минеральное сырье, 1926, № 5, с. 374; 1927, № 12, с. 803.
2. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов, М., Госхимиздат, 1960. 756 с.
3. Позин М. Е. Технология минеральных солей. «Химия», 1970. 1556 с.

---

* Способ позволяет точно дозировать связующее и судить о его вяжущих свойствах по прочности гранул.

УДК 678.675.4:621.315.6

Электроизоляционные эмальлаки на основе полиэфирамидов с изоциануратными циклами

З. А. КОЧНОВА, М. Ф. СОРОКИН, И. С. КРИВОПАЛОВА, Т. В. КУЧИНА
(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

С целью создания электроизоляционных лаков, обладающих повышенной нагревостойкостью, был синтезирован ряд полиэфирамидов, которые отличаются от ранее полученных [I] тем, что часть спиртовых компонентов в них заменяли эквимолярным количеством N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата, полученным из циануровой кислоты и окиси этилена в присутствии КОН по следующей методике.

Суспензию циануровой кислоты (1 моль) в диметилформамиде (450 мл) нагревали до 120 °С, добавляли КОН (10 г) в виде 30%-ного водного раствора и пропускали через полученную реакционную смесь окись этилена (3,3 моля) в течение 6 ч, постепенно повышая температуру до 135—140 °С. По окончании процесса диметилформамид отгоняли, а N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурат выделяли из оставшейся массы перекристаллизацией из этилового спирта. Выход 65%. Характеристика полученного продукта приведена в табл. 1.

Таблица 1

Показатели	Найдено экспериментально	Вычислено
Температура плавления, °С	134	134—135 [2]
Мол. вес	244	261
Содержание ОН-групп, %	19,522	19,84
Содержание N, %	16,10	16,40

Примечание. Мол. вес определяли криоскопическим методом в диметилсульфоксиде, содержание ОН-групп—ацетилированием в пиридине по методу Верлея—Белсинга. Предварительными опытами было установлено, что ацетилирование в данном случае количественно протекает за 6 ч. Азот определяли по Дюма.

Циануровая кислота существует в двух таутомерных формах

```
         N                          NH
       /   \                      /    \
HO—C       C—OH          O=C        C=O
      |     ||      ⇄         |        |
      N     N                 HN       NH
       \\  /                    \     /
         C                         C
         |                         ||
         OH                        O
         I                         II
```

и в зависимости от этого в реакции с окисью этилена могут образовываться два продукта:

```
                     N
                   //  \
HOCH2—CH2—C        C—CH2—CH2OH
                |       ||
                N       N
                  \\   /
                    C
                    |
                    CH2—CH2OH
                    III
```

и

```
                     N—CH2—CH2OH
                   /    \
              O=C        C=O
                 |        |
HOCH2—CH2—N        N—CH2—CH2OH
                   \    /
                     C
                     ||
                     O
                     IV
```

т. е. III — трис-(2-гидроксиэтил)-цианурат, а IV — N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурат.

С целью выяснения природы образующегося продукта были исследованы его ИК спектры. Наличие полос поглощения в области 1410 $см^{-1}$, 1720 $см^{-1}$ (характерных соответственно для связей C—N и C=O изоциануратного кольца) свидетельствовало [3, с. 291; 298] о том, что полученный продукт имел структуру N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата (IV). Поскольку в литературе отсутствовали данные о реакционной способности (IV) в реакциях с метиловыми эфирами карбоновых кислот, нами были проведены опыты по переэтерификации им метилбензоата, который был использован в качестве модельного соединения, так как в дальнейшем при синтезе полиэфирамидов предполагалось подвергать N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурат реакции с диметилтерефталатом. Исследование реакции проводили в условиях, близких к принятым ранее: катализатор $Pb(CH_3COO)_2$ в количестве 0,2% от массы взятых компонентов; соотношение $COOCH_3 : OH = 1 : 2{,}65$. Оказалось, что при температуре ниже 190 °С реакция идет с незначительной скоростью, а при 190 °С заканчивается за 2—2,5 ч.

Синтез полиэфирамидов проводили в обогреваемой с помощью колбонагревателя четырехгорлой колбе, снабженной дефлегматором, ловушкой Дина—Старка, мешалкой, термометром и змеевиковым обратным холодильником, в которую загружали диметилтерефталат, добавляли трикрезол (из расчета получения 80%-ного раствора диметилтерефталата в трикрезоле) и нагревали до 130—135 °С. После образования однородной смеси включали мешалку и постепенно повышали температуру до 200 °С, одновременно с этим прикапывали отдельно приготовленный 80%-ный раствор гексаметилендиамина в трикрезоле и выдерживали реакционную смесь при 200 °С до выделения рассчитанного количества метилового спирта. Затем реакционную смесь охлаждали до 100 °С и добавляли, согласно рецептуре, спирты и катализатор $Pb(CH_3COO)_2$, вновь нагревали реакционную массу до 200 °С и включали мешалку. После того как выделение низкомолекулярных летучих продуктов заканчивалось, включали вакуум (остаточное давление 5 мм рт. ст.) и повышали температуру до 220 °С. Реакцию в этих условиях вели до получения прозрачного полимера с заданной температурой размягчения.

Подробные данные о рецептуре и свойствах полученных полиэфирамидов приведены в табл. 2.

Все полиэфирамиды представляли собой твердые, прозрачные, коричневые полимеры, хорошо растворимые в N-метилпирролидоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, трикрезоле и спирте (при нагревании).

Таблица 2

Номер полимера	Рецептура полиэфирамидов, моли						Характеристика полимера*		
	Диметилтерефталат	Гексаметилендиамин	Этиленгликоль	Диэтиленгликоль	Триметилолпропан	N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурат	Мол. вес	Температура размягчения, °С	Содержание ОН-групп, %
1	1,50	0,50	1,15	—	1,00	—	600	96	6,00
2	1,50	0,50	1,15	—	0,75	0,25	650	109	6,75
3	1,50	0,50	1,15	—	0,50	0,50	630	98	4,98
4	1,50	0,50	1,15	—	—	1,00	1230	143	1,57
5	1,50	0,50	—	1,15	1,00	—	700	89	4,45
6	1,50	0,50	—	1,15	0,75	0,25	740	94	5,86
7	1,50	0,50	—	1,15	0,50	0,50	760	99	4,40
8	1,50	0,50	—	1,15	—	1,00	730	101	3,30

* Мол. вес определяли криоскопически в диметилсульфоксиде, содержание ОН-групп — по Верлею — Белсингу (пробу нагревали в течение 6 ч).

Для испытания свойств покрытий на основе синтезированных полиэфирамидов были приготовлены лаки на различных перечисленных выше растворителях. Наилучшими из них оказались лаки на смеси N-метилпирролидона и *н*-бутанола. Покрытия наносили в 2 слоя. Каждый слой отверждали в течение 1 ч при 200 °С. При толщине 40—50 мкм все полиэфирамиды давали покрытия с прочностью при изгибе по ШГ 1 мм и при ударе 50 кгс·см.

Все покрытия на основе полиэфирамидов с добавками N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата хорошо выдерживали длительное термостарение при 180 и 200 °С, сохраняя при этом исходные механические свойства. Была также предпринята попытка использовать синтезированные полиэфирамиды для получения электроизоляционных эмальлаков. Для этого лаки, приготовленные на N-метилпирролидоне, наносили на медную проволоку (d=0,72 мм) на лабораторном эмальстанке (высота печи 0,4 м; температура эмалирования 430 °С; скорость протягивания проволоки 0,4 м/мин). Было установлено, что введение N-трис(2-гидроксиэтил)-изоцианурата улучшает нагревостойкость полученных проводов. Так, на основе полиэфирамида с добавкой N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата (полимер № 7 в табл. 2) был получен эмальпровод с характеристиками, представленными в табл. 3. Для сравнения в той же таблице приведены свойства эмальпроводов на основе полиэфирамидов без N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата (полимеры № 1 и 5), и требования МРТУ-2-43-12—61.

Таблица 3

Показатели	МРТУ 2-43-12—61	Полимер № 7*	Полимер № 1	Полимер № 5
Эластичность в исходном состоянии, d	5	1	1	1
Тепловой удар при 200 °С, d				
1 ч	10	1	3	6
8 ч	—	3	>10	>10
Термостарение при 200 °С, d	10	2	7	4
Пробивное напряжение, кВ	1,8	7,4; 7,5; 7,3	6,5; 7,3; 7,8	7,2; 7,6; 8,0
Прочность на истирание при нагрузке 660 г (число двойных ходов)	30	110; 110; 118; 94	93; 102; 105; 85	78; 96; 104; 90

* Номера полимеров соответствуют номерам в табл. 2.

Таким образом, представляется перспективной разработка электроизоляционных эмальлаков на основе синтезированных полиэфирамидов с добавками N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата, так как эмальпровода с покрытием из предложенного лака обладают лучшими свойствами по сравнению с выпускаемыми серийно эмальлаками на основе полиэфиров, а также рядом преимуществ в сравнении с ранее разработанными нами эмальлаками на основе полиэфирамидов без добавок N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочнова З. А., Сорокин М. Ф., Кузина С. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 3, с. 39—41.
2. Пат. США 3313812, 1967.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издатинлит, 1963. 590 с.

УДК 667.622.114.851.1

Повышение интенсивности и термостойкости кадмиевых пигментов

И. В. РИСКИН, Т. В. КАЛИНСКАЯ
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Кадмиевые пигменты, благодаря своим ценным свойствам — яркости и разнообразию оттенков, термостойкости, светостойкости и др., нашли широкое применение для окраски синтетических материалов — пластмасс, волокон и др. Поскольку количество вводимого в эти материалы пигмента ограничено (во избежание потери прочности), особое значение приобретает его красящая способность. Влияние условий синтеза и различных факторов на свойства желтых и красных кадмиевых пигментов изучалось ранее [1, с. 384; 2, 3].

Ниже описаны результаты работы по выяснению зависимости красящей способности и термостойкости кадмиевых пигментов от ряда факторов.

Объектами исследования служили кадмий сернокислый марки х. ч., сернистый натрий марки ч. д. а., углекислый натрий марки ч. Синтез пигментов проводили осадочно-прокалочным методом [2]. Задача заключалась в установлении связи между дисперсионным составом (удельной поверхностью) и интенсивностью пигмента, а также влияния зародышей и некоторых добавок при синтезе пигмента и температуры прокаливания на интенсивность и термостойкость. Интенсивность определялась по количеству разбеливающего вещества визуально [4, с. 54], а также на компараторе цвета ЭКЦ-1. Образцами для сравнения служили кадмиевые пигменты, полученные прокалочным методом.

Была приготовлена серия разбеленных паст средне-желтого и светло-желтого кадмия путем тщательного перетира их с цинковыми белилами и вазелиновым маслом. Измерялись цветовые характеристики паст в координатах цвета n_α и n_β

Для выяснения связи между интенсивностью I и удельной поверхностью S было синтезировано [1, 2] 38 образцов желтых кадмиевых пигментов. Удельную поверхность рассчитывали по оптической плотности суспензий пигментов [5].

На рис. 1 приведена кривая зависимости $S_{уд}$—I. Для учета случайных отклонений полученные данные обрабатывались методом скользящего среднего [6, с. 337]. Видно, что между интенсивностью и удельной поверхностью существует вполне определенная зависимость, основной участок которой приближается к прямой. Таким образом, задача получения сульфида кадмия с высокой интенсивностью сводится к нахождению условий, способствующих образованию продукта с большей удельной поверхностью.

При синтезе пигментов в качестве зародышей и добавок применялись вещества с большой удельной поверхностью (CdS в виде золя, $Al(OH)_3$, SiO_2) и некоторые ПАВ (стеарат натрия, гексаметафосфат натрия и др.) с целью повышения дисперсности и модификации поверхности сульфида кадмия. ПАВ вводили при осаждении CdS или в пасту осажденного продукта.

Все осадки прокаливали при 600 °C в течение 1 ч в среде водяного пара. Прокаленные продукты отмывали от растворимых солей, сушили и определяли цвет и интенсивность.

Результаты опытов (табл. 1) показали, что наибольшее влияние на интенсивность пигмента оказывает SiO_2, введенный при синтезе CdS в раствор сульфата кадмия: в присутствии 4% SiO_2 интенсивность CdS увеличилась до 300—330%, цвет полученного пигмента золотисто-желтый, более насыщенный, чем пигмента без добавок. Интересные результаты получились при введении больших количеств SiO_2 (до 30%); при этом, несмотря на значительное содержание наполнителя, интенсивность пигмента остается высокой (~250%), а цвет приобретает более насыщенный желтый оттенок. Этот эффект представляет интерес с точки зрения экономии дорогостоящего суль-

Таблица 1

Способ получения			Интенсивность, % к эталону	Цвет пигмента (визуально)
Исходное соединение кадмия	Добавки	Условия введения добавки		
$CdSO_4$	CdS, 3,5%	в раствор $CdSO_4$	200	Желтый, яркий, чистый
	SiO_2, 2%	»	300	Золотисто-желтый, чистый
	SiO_2, 4%	в суспензию CdS	240	Близок к предыдущему
	SiO_2, 4%	в раствор $CdSO_4$	300—330	»
	SiO_2, 10%	»	305	Более темный, чистый
	SiO_2 20%	»	250	»
	SiO_2, 30%	»	254	Темно-желтый, более тусклый
	—	—	160—180	Желтый, чистый
	$Al(OH)_3$, 1%	в раствор $CdSO_4$	140	»
	$Al(OH)_3$, 3%	»	210—250	»
	Стеарат Na, 1%	в пасту CdS	—	Сильно спекшийся, очень грязный
	Коллектор АНП, 1%	»	—	»
$CdCO_3$ свежеосажденный	SiO_2, 4%	в раствор $CdSO_4$	230	Желтый, чистый
	$Al(OH)_3$, 2%	в раствор Na_2S	210	»
	Коллектор АНП, 2%	в пасту CdS	170	Оранжево-желтый, грязный
	Гексаметафосфат Na, 1%	в раствор Na_2CO_3	240	Желтый, чистый
	Стеарат Na, 1%	в пасту CdS	150	Оранжево-желтый, спекшийся, грязный

Примечание. Прокаливание образцов, полученных из суспензии $CdCO_3$, проводилось с добавкой 3% H_3PO_4.

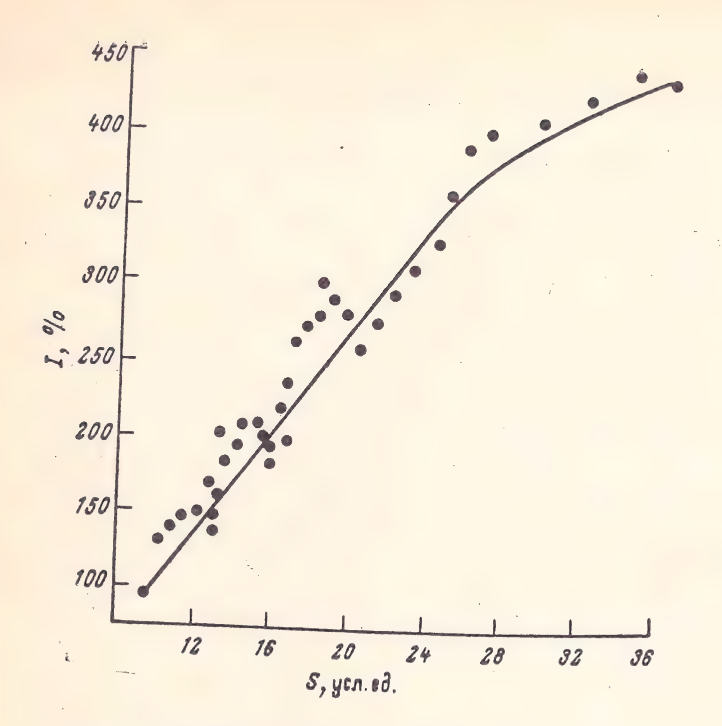


Рис. 1. Зависимость между интенсивностью (I) и удельной поверхностью (S) образцов сульфида кадмия.

фида кадмия при введении в состав пигмента двуокиси кремния.

Измерение удельной поверхности методом БЭТ обнаружило, что для образца CdS, полученного с введением 4% SiO_2, удельная поверхность составляет 6,6 м²/г, в то время, как для образцов без добавок она значительно меньше (1—3 м²/г). Это подтвердилось также при испытании полученных образцов для окраски полипропилена в массе. Образцы с добавкой SiO_2 окрашивали волокна интенсивнее: частицы пигмента в нем значительно меньшего размера и распределены равномернее.

Для выяснения влияния температуры прокаливания образцы CdS, полученные с 4% SiO_2 и без добавок, прокаливали при 550—750 °C в течение 1 ч. Предварительными опытами было показано, что изменение продолжительности прокаливания в пределах от 40 до 180 мин почти не влияет на интенсивность продукта.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности пигмента от температуры. Как видно, с повышением температуры >600 °C интенсивность очень резко снижается. Измерение удельной поверхности непрокаленных продуктов (полуфабрикатов) и прокаленных (методом БЭТ), показало, что для первых $S_{уд}$ составляет 35—40 м²/г, а для вторых — максимально 7 м²/г. Это связано, очевидно, с явлением укрупнения и спекания частиц при нагревании материала, которое особенно интенсивно проходит при 600—700 °C. Наличие спекания (агрегации) частиц было подтверждено также определением содержания в прокаленном пигменте фракции трудно диспергирующихся в воде агрегатов размером >40 мкм [7]. Результаты показали, что содержание этой фракции в случае прокаливания при температуре от 550 до 650 °C увеличивается от 62 до 76%, что свидетельствует об увеличении спекаемости частиц.

Как видно из рис. 2, для пигмента, полученного в присутствии SiO_2 (кр. *2*), интенсивность с повышением температуры прокаливания снижается менее резко, т. е. пигмент отличается большей термостойкостью. Для определения термостойкости пигменты, полученные без добавок и с добавками, прокаливали в среде воздуха в открытых тиглях в течение 1 ч (навеска 2—3 г, температура от 400 до 550 °C). Изменение цвета полученных продуктов фиксировали как визуально, так и путем замера цвета клеевых накрасок пигментов на приборе КНО-3. Результаты определений (табл. 2) показали, что при 400—450 °C цвет всех образцов остается практически без изменений; при 500 °C начинается

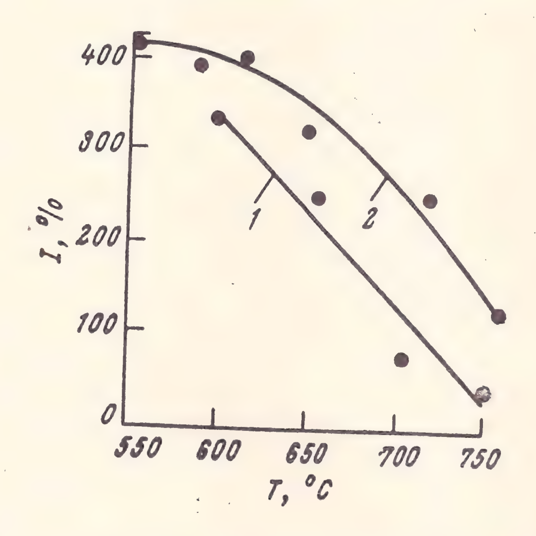


Рис. 2. Зависимость интенсивности кадмиевых пигментов, полученных без добавок (*1*) и с введением 4% SiO_2 (*2*), от температуры прокаливания.

довольно сильное высветление (увеличение коэффициента отражения ρ) для всех образцов кроме тех, которые получены с введением SiO_2 в количестве 2, 4 и 20%. В последнем случае даже при 550 °C не наблюдалось заметного изменения цвета.

Таблица 2

Исходное соединение кадмия	Добавка при синтезе	Температура прокаливания, °C	Характеристика цвета		
			λ, нм	P, %	ρ, %
$CdSO_4$	—	400	580,5	92	65,2
	—	450	580	92	66,0
	—	500	578,5	92	69,2
$CdSO_4$	$Al(OH)_3$, 2%	400	582	95	63,5
		450	580	93	65,0
		500	580,2	93	67,1
$CdSO_4$	SiO_2, 4%	400	580,5	91	70
		450	579,0	93	70
		500	579,0	93	70
$CdCO_3$	—	400	581	95	69
		450	580	97	68,5
		500	578	92	70
$CdCO_3$	SiO_2, 2%	400	578,3	92	69,5
		500	578,0	92	71
$CdCO_3$	SiO_2, 20%	500	581,8	93	61,5
		550	581,3	93	61,2

Таким образом, введение SiO_2 помимо повышения интенсивности пигмента дает возможность увеличивать и его термостойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология минеральных пигментов. М., Госхимиздат, 1960. 756 с.
2. Рискин И. В., Калинская Т. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 4, с. 14—20.
3. Рискин И. В., Калинская Т. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 5, с. 1—5.
4. Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.-Л., Госхимиздат, 1952. 480 с.
5. Бобыренко Ю. Я., Долматов Ю. Д. ЖПХ, 1967, т. 11, вып. 2, с. 462—464.
6. Урбах В. Ю. Биометрические методы. М., «Наука», 1964, 415 с.
7. Рискин И. В., Калинская Т. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 1, с. 41—44.

УДК 678.674:665.545.551

Модификация пентафталевых лаковых смол гидроксилированными α-олефинами

Л. Д. ШАПОВАЛОВ, Г. Н. ВЕДЕНОВ, Т. С. СКРОДСКАЯ
(Днепропетровский лакокрасочный завод им. М. В. Ломоносова)

Дальнейшее расширение ассортимента и улучшение качества лакокрасочных материалов может быть достигнуто путем рационального использования химического и особенно нефтехимического сырья. В этом плане представляют интерес высшие 1,2-алкандиолы, которые могут быть получены путем гидроксилирования одного из основных продуктов нефтехимии — α-олефинов формулы $CH_2{=}CH{-}{-}(CH_2)_n{-}CH_3$ [1, 2]. Этот вид сырья является перспективным благодаря практически неограниченной сырьевой базе, дефициту полиолов, а также возможности сокращения расхода растительных масел. Технология получения алкандиолов разработана во ВНИИПКНефтехим (г. Киев). С 1972 года там же действует опытная установка по гидроксилированию α-олефинов; в ближайшее время должен решиться вопрос о необходимых мощностях и организации производства этого вида сырья. Таким образом, уточнение областей применения алкандиолов в лакокрасочной промышленности становится весьма актуальным. Однако до настоящего времени в литературе имеются только отдельные патентные данные об использовании алкандиолов при синтезе безмасляных смол [3] и получении покрытий на основе композиций этих смол с бутанолизированными меламино-формальдегидными смолами, которые по твердости, адгезии и водостойкости превосходят покрытия на основе смол, модифицированных α-разветвленными кислотами. С целью выяснения влияния алкандиолов на свойства полученных с их применением лакокрасочных материалов нами в 1970 году были начаты систематические исследования по использованию гидроксилированных α-олефинов в маслосодержащих алкидных смолах, нитро- и ПХВ материалах, безмасляных полиэфирах, полиэфиракрилатах и полиуретанах.

Ниже излагаются результаты изучения влияния высших алкандиолов на свойства полученных с их применением пентафталевых смол. В качестве объекта исследования были выбраны 1,2-гликоли фракции C_8—C_{10} на основе α-олефинов Ново-Куйбышевского нефтеперерабатывающего комбината со следующими характеристиками: внешний вид — бесцветная прозрачная жидкость; n_D^{20} 1,4522; плотность 0,9361 г/см³; бромное число 0; гидроксильное и кислотное число 625 и 0,2 мг КОН/г.

Был получен ряд смол (образцы 1—3), содержащих от 5 до 10% 1,2-гликолей (от загрузки).

Синтез осуществляли в стеклянном реакторе в токе инертного газа. Вначале загружали подсолнечное масло и пентаэритрит. Переэтерификацию проводили при 240 °С в присутствии катализатора (глета) до достижения растворимости в этиловом спирте (1 : 10), после чего температуру снижали до 180 °С и вводили фталевый ангидрид и 1,2-гликоли. Реакционную массу выдерживали 1 ч при 180 °С, температуру постепенно повышали до 240 °С и при этой температуре процесс вели до получения продукта с кислотным числом не более 20 мг КОН/г. Готовую смолу растворяли в уайт-спирите или в смеси уайт-спирита и ксилола. Сиккатив 63 вводили в количестве 6% (в расчете на основу).

Свойства синтезированных смол и покрытий на их основе в сравнении со смолами ПФ-053 и ПФ-060 приведены ниже:

	Опытные образцы 1	2	3	ПФ-053	ПФ-060
Цвет по иодометрической шкале	7	7	7	130	100
Кислотное число, мг КОН/г	16,0	11,0	17,1	10,5	14,5
Вязкость 52%-ного раствора в смеси уайт-спирит:ксилол = 1,5:1,0	80	65	150	70	80
Гидроксильное число, мг КОН/г	60	51	49	68	43
Бромное число, г Br/100 г	43	43	38	62	51
Твердость* по маятниковому прибору (сушка 2 ч при 80 °С)	0,35	0,30	0,50	0,32	0,35

* Покрытия наносили на стеклянные и металлические пластинки. Толщина в первом случае 18—20 мкм, во втором 20—25 мкм. Прочность при ударе и изгибе во всех случаях составляла 50 кгс·см и 1 мм.

В процессе термо- (100 °С) и светостарения (под лампой ПРК-2) в течение 150 ч прочность при уда-

ре и изгибе как у опытных, так и регламентных образцов сохраняется (50 кгс·см и 1 мм). Паропроницаемость покрытий практически аналогична; через 240 ч она составляла $2{,}2 \cdot 10^6$ для ПФ-053 и $2{,}3 \cdot 10^6$ г/(см·сут) для опытного образца.

Покрытия на основе опытного образца смолы и лака ПФ-053 выдерживали в течение 2 ч при 200 °С. В этих условиях пленка ПФ-053 заметно пожелтела, а покрытие на основе опытной смолы практически не изменилось, что, вероятно, связано с отсутствием в опытном образце канифоли и уменьшением количества масла.

Для коррозионных испытаний наносили двухслойные покрытия толщиной 45—55 мкм. Отверждение каждого слоя проводили по двум вариантам: 2 ч при 80 °С и 3 ч при 100 °С.

Испытания показали, что покрытия на опытных образцах смол превосходят по коррозионной стойкости покрытия на промышленных пентафталевых смолах: через 30 сут выдержки в дистиллированной воде на опытных образцах были обнаружены единичные точки коррозии, а на покрытиях ПФ-053 и ПФ-060 — сильная коррозия на 50% площади; после испытаний в 3%-ном растворе NaCl (30 сут) на опытных покрытиях — мелкие пузыри, единичные точки коррозии, на покрытиях ПФ-053 — коррозия по всей поверхности, ПФ-060 — сплошное отслаивание пленки, коррозия металла на 35% поверхности.

Таким образом, установлено, что применение при синтезе пентафталевых смол высших 1,2-гликолей дает возможность не только снизить жирность смол и уменьшить расход полиолов, но одновременно улучшить декоративные и защитные свойства покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдштейн Г. Химическая переработка нефти. М., Издатинлит, 1961, 423 с.
2. Паушкин Я. М. Нефтехимический синтез в промышленности. М., «Наука», 1966, 400 с.
3. J. Japan Soc. Colour Mater., 1966, v. 39, No 9, p. 441.

УДК 667.622.118.22:620 18

О структуре двуокиси титана, получаемой при взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом

И. В. АНТИПОВ, Я. М. ЛИПКЕС, Л. М. ГОФМАН, Т. П. СУШКО, В. А. СПИЧНИКОВ
(Гиредмет)

В последнее время хлорный способ производства двуокиси титана получил широкое развитие в мировой практике, однако в периодической литературе имеется мало сведений о технологических параметрах процесса взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом и механизме образования рутильной или анатазной модификации двуокиси титана. Известно лишь несколько работ, касающихся этого вопроса. Так, в работе [1] отмечается, что при взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом в интервале 700—800 °С образуется анатазная двуокись титана, при 1000—1200 °С — смесь анатаза и рутила, причем содержание последнего возрастает с повышением температуры в реакторе. В монографии Хазина [2, с. 7] также указывается на первичный характер образования анатаза, который в дальнейшем, в зависимости от условий проведения реакции, стабилизируется или переходит в рутил. Чехословацкие исследователи отмечают, что решающее влияние на кристаллическую структуру оказывает температура реакции взаимодействия и продолжительность выдержки продуктов реакции в зоне высоких температур. В патентной литературе содержатся противоречивые сведения о параметрах этого процесса [3].

Проведенный нами термодинамический анализ реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом показал (рис. 1), что изменение свободной энергии образования рутильной модификации имеет значительно более отрицательную величину, свидетельствующую о большей вероятности образования продукта рутильной структуры.

Процесс превращения анатаза в рутил изучался многими авторами [4], которые показали, что скорость превращения зависит от условий получения анатаза, температуры и времени выдержки. Этот процесс хорошо описывается уравнением Аррениуса и его энергия активации имеет довольно большое значение $\approx$ 100—120 ккал/моль [5], свидетельствующее о том, что скорость процесса превращения в основном зависит от температуры.

С целью выяснения влияния технологических параметров процесса и проверки вышеизложенных положений нами и были проведены лабораторные исследования.

Опыты проводили на лабораторной установке, состоящей из реактора сжигания, нагревателя кислорода, испарителя и перегревателя четыреххлористого титана, которые были изготовлены из кварцевого стекла и нагревались с помощью электрических печей сопротивления. Расход четыреххлористого титана и кислорода измеряли ротаметрами типа РС—3, темпе-

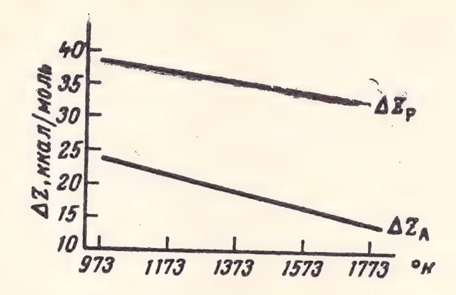


Рис. 1. Изменение свободной энергии образования рутила и анатаза в зависимости от температуры.

ратуру подогрева исходных реагентов и реактора сжигания — термопарами. Различное время пребывания исходных компонентов и продуктов реакции в обогреваемом реакционном аппарате достигалось путем изменения расхода тетрахлорида титана и кислорода, диаметра и длины реактора. Кристаллическую структуру получаемой двуокиси титана определяли на аппарате УРС50-ИМ.

Опыты проводили в интервале температур 700—1300 °C при расходе четыреххлористого титана от 5 до 50 г/мин, температуре подогрева исходных реагентов 500—1300 °C и различном времени пребывания в реакционном аппарате.

На рис. 2 представлены данные по изменению содержания рутила в двуокиси титана в зависимости от расхода тетрахлорида титана при температуре подогрева исходных реагентов и реактора сжигания 1000 °C. Поскольку все опыты проводили в реакторе одинакового объема, время пребывания зависело в основном от расхода реагентов и было в пределах от 2—3 до 20—25 с. Пониженное содержание рутила в двуокиси титана при расходе $TiCl_4$ 5—10 г/мин и большем времени выдержки свидетельствует о том, что в данном случае не наблюдается заметного

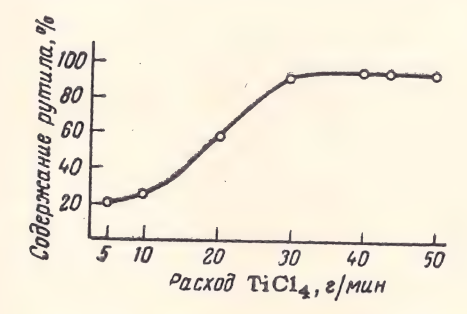


Рис. 2. Изменение содержания рутила в зависимости от расхода тетрахлорида титана.

превращения анатаза в рутил и процесс превращения не играет существенной роли в изменении содержания рутила в конечном продукте. Очевидно, при указанной температуре определяющим фактором является время химического взаимодействия (длина факела горения). Для проверки этого предположения были проведены опыты с различной температурой подогрева исходных реагентов (500—1300 °C) при расходе $TiCl_4$ 5, 20 и 40 г/мин и температуре в реакторе 1000 °C (рис. 3). Поскольку процесс взаимодействия в интервале температур 600—1100 °C протекает в кинетической области и его скорость в основном определяется температурой [6, с. 47—50; 7], то с повышением последней можно ожидать увеличения скорости протекания процесса (сокращения длины факела горения).

При 500—700 °C двуокись титана имеет структуру анатаза (при всех исследованных расходах $TiCl_4$ и времени пребывания продукта в горячей зоне от 2,0—3,0 до 20—25 с). С увеличением температуры до 1000 °C содержание рутила в получаемом продукте возрастает, причем большему расходу $TiCl_4$ отвечает более высокое содержание рутила. Дальнейшее повышение температуры нагрева реагентов приводит к снижению содержания рутила. Из приведенных данных следует, что температура начала взаимодействия и время химического взаимодействия (длина факела горения) оказывают решающее влияние на кристаллическую структуру получаемой двуокиси титана.

При температуре подогрева исходных реагентов 500—700 °C в начальной стадии взаимодействия образуются зародыши анатазной модификации и хотя реагенты в дальнейшем и нагреваются в реакционном аппарате до температуры 1000 °C, кристаллизация вновь образующихся частиц TiO_2 идет уже на ранее сформировавшихся зародышах анатазной структуры. При повышении температуры подогрева до 1000 °C в начальной стадии взаимодействия, очевидно, образуются зародышевые кристаллы как анатазной, так и рутильной модификации. Однако количество рутила в конечном продукте будет определяться условиями дальнейшего протекания химической реакции и в первую очередь — скоростью горения и связанной с ней длиной факела. При малом расходе реагентов (см. рис. 2 и 3) факел горения имеет небольшую длину и образовавшиеся в начальный момент зародыши рутила и анатаза незначительно изменяют свое соотношение.. Увеличения содержания рутила за счет превращения анатаза также не наблюдается, хотя время пребывания в этом случае составляет 20—25 с. При увеличении расхода $TiCl_4$ до 30—40 г/мин факел горения удлиняется, зона химического взаимодействия растягивается по длине реакционного аппарата и наличие в начальной стадии взаимодействия зародышевых кристаллов более устойчивой кристаллической модификации (рутила) способствует кристаллизации вновь образующихся молекул двуокиси титана на зародышевых кристаллах рутильной структуры. Рост зародышей после достижения критического размера сопровождается уменьшением свободной энергии системы, в то время как образование зародыша и его рост до критического размера протекают при увеличении свободной энергии системы. И хотя в процессе химического взаимодействия в результате флуктуации и могут возникать новые

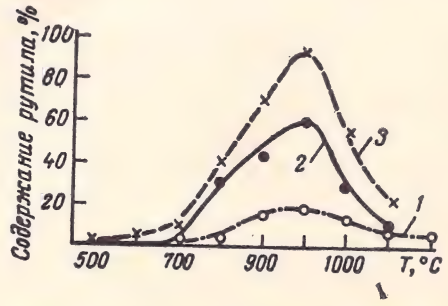


Рис. 3. Влияние температуры подогрева исходных компонентов на кристаллическую структуру двуокиси титана. Расход $TiCl_4$ 5 (*1*), 20 (*2*) и 40 (*3*) г/мин.

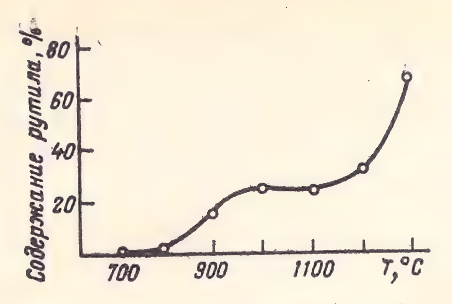


Рис. 4. Влияние температуры процесса на кристаллическую структуру двуокиси титана.

зародыши, вероятность того, что система перейдет в исходное состояние и они исчезнут, очень велика, т. е. термодинамически более возможен процесс роста первоначально образовавшихся зародышей, чем возникновение новых [8, с. 147—149].

Эти представления о зародышеобразовательном механизме подтверждаются тем, что с увеличением расхода $TiCl_4$ (при прочих равных условиях) происходит значительное снижение степени дисперсности. Такой же механизм, очевидно, наблюдается при введении [10] небольших количеств (1,0—2,0%) рутилирующих добавок (паров воды, низших хлоридов титана и др.), которые в процессе взаимодействия образуют зародышевые кристаллы рутила, в результате чего и удается получить двуокись титана рутильной структуры при температуре процесса 1000—1100 °С. С увеличением температуры подогрева исходных реагентов до 1200—1300 °С при всех указанных расходах $TiCl_4$ снова значительно падает содержание рутила, хотя при указанных температурах в начальной стадии взаимодействия образуются зародышевые кристаллы рутила и анатаза. Снижение содержания рутила в этом случае происходит за счет сокращения зоны химического взаимодействия (длины факела горения) вследствие увеличения скорости взаимодействия при повышении температуры подогрева исходных компонентов, что соответствует данным, приведенным на рис. 2, для расходов $TiCl_4$ 5—10 г/мин.

С целью выяснения зависимости кристаллической структуры получаемой двуокиси титана от продолжительности выдержки продуктов реакции при различных температурах и исключения влияния теплового эффекта реакции на температуру реакционной зоны была проведена серия опытов при расходе $TiCl_4$ 5—10 г/мин (рис. 4). Опыты проводились при одинаковых температурах подогрева исходных компонентов и реакционного аппарата при времени выдержки 35—40 с. На приведенной кривой можно выделить три температурные области. Первая относится к температуре процесса 700—800 °С. В этих условиях образуется двуокись титана только анатазной структуры. Во второй области при 900—1100 °С наблюдается повышение содержания рутила до 20—25%. При этом, очевидно, в начальной стадии взаимодействия образуются зародышевые кристаллы как анатазной, так и рутильной модификации. Практически одинаковое содержание рутила в интервале температур 1000—1100 °С свидетельствует о том, что превращения анатаза в рутил при указанных температурах и времени пребывания в течение 35—40 с не происходит. В третьей области при 1200—1300 °С наблюдается дальнейшее повышение содержания рутила в TiO_2 до 65—70%, очевидно, вследствие возрастания скорости процесса превращения анатаза в рутил [4, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сахаку Юдзо, Фунаки Окада. В кн.: Материалы Научно-исследовательского института технологии материалов, 1960, т. 2, № 4, с. 11—13.
2. Хазин Л. Г. Двуокись титана. Л., «Химия», 1970. 176 с.
3. Пат. США 2968529, 1961; 3208866, 1965; 3488149, 1970; 3485583, 1969.
4. Одзаки С., Седо И. Нагоя коге гидзюпу сикэнсе хококу, 1963, т. 12, № 3, с. 152—163.
5. Akira Suzuki, Ritushi Tukuda. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, No 7, p. 1853—1857.
6. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962. 413 с.
7. Антипов И. В., Коршунов Б. Г., Гофман Л. М. ЖПХ, 1967, № 1, с. 11—15.
8. Хенней Н. Химия твердого тела. Пер. с англ. М., «Мир», 1971. 223 с.
9. Ramachandra Rao C. N., Honig J. M. Trans. Farad. Soc., 1958, v. 54, No 427, p. 1069.
10. Федотова И. М. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 1, с. 28—31.

УДК [678.026.3+667.51]:539.219.2

Возможность регулирования усадочных напряжений в покрытиях путем введения различных неорганических наполнителей

В. К. СЕМЕНЧЕНКО, А. Т. САНЖАРОВСКИЙ
(ИФХ АН СССР)

Установлено [1—3], что введение наполнителей существенно увеличивает внутренние напряжения $\sigma_в$ полимерных покрытий (Пк). Однако в указанных работах исследовались высокодисперсные наполнители, имеющие форму частиц, близкую к сферической. Нами исследовано влияние наполнителей с несферической формой частиц различной дисперсности на $\sigma_в$ в покрытиях толщиной 170—250 мкм на основе аморфных линейных полимеров — хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и поливинилбутираля (ПВБ).

В качестве наполнителей применялись слюда, тальк и кварц. Различная дисперсность их достигалась за счет помола в вибрационной эксцентриковой мельнице [4] мокрым способом. Контроль дисперсности осуществлялся по величине удельной поверхности ($S_{уд}$), измеренной по низкотемпературной адсорбции азота. Форма частиц и микроструктура пленок исследовалась на поляризационном микроскопе МИН-8 и электронном микроскопе УЭМ-100. Травление поверхности пленок проводилось при давлении кислорода $5\cdot10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 30 мин при энергии электронов в зоне образца 6 эВ. Внутренние напряжения измерялись консольным методом [5]. Методика приготовления пленок описана в работе [3].

Из рис. 1 видно, что $\sigma_в$ при введении низкодисперсной слюды ($S_{уд}=0{,}5$ м²/г) снижаются, причем чем больше концентрация наполнителя, тем больше это снижение. Наполнение высокодисперсной слюдой ($S_{уд}=17$ м²/г) приводит к резкому увеличению

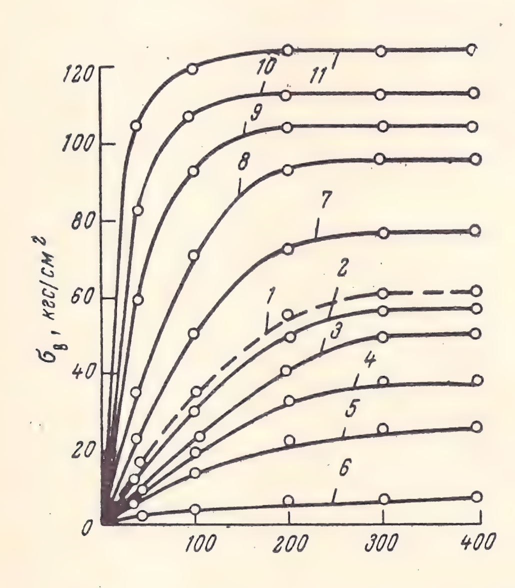


Рис. 1. Изменение внутренних усадочных напряжений $\sigma_в$ в процессе формирования ХПВХ покрытий в зависимости от объемной доли слюды:

1 — ненаполненное покрытие; *2—6* — 10, 20, 30, 40 и 50 об. % слюды с $S_{уд}=0{,}5$ м²/г соответственно; *7—11* — 10, 20, 30, 40 и 50 об. % слюды с $S_{уд}=17$ м²/г соответственно.

$\sigma_в$, причем рост тем больше, чем выше концентрация наполнителя. Аналогичные зависимости были установлены для Пк, наполненных высокодисперсной слюдой с удельной поверхностью 5 и 10,4 м²/г.

На рис. 2 представлен обобщенный график максимальных усадочных напряжений, который показывает, что $\sigma_в$ нарастают с увеличением степени

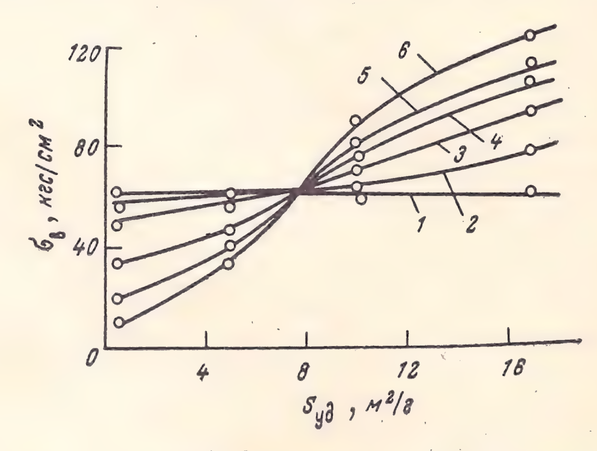


Рис. 2. Зависимость конечных $\sigma_в$ в ХПВХ покрытиях от дисперсности и концентрации слюды (*1—6* — 10, 20, 30, 40 и 50 об. % слюды соответственно).

дисперсности слюды. При этом различие в значениях напряжений для разных дисперсностей тем больше, чем выше концентрация наполнителя.

Это доказывает, что существует технологическая возможность регулирования напряженности Пк.

Установленный эффект снижения $\sigma_в$ при введении низкодисперсных наполнителей был проверен на других материалах, приведенных в таблице.

Концентрация наполнителя, об. %	Внутренние усадочные напряжения в покрытиях с $S_{уд}$				
	ПВБ+слюда, 5 м²/г	ПВБ+слюда, 0,2 м²/г	ПВБ+кварц, 35 м²/г	ХПВХ+тальк, 0,7 м²/г	ХПВХ+тальк, 50 м²/г
0	70	70	70	60	60
10	40	65	70	48	97
20	25	53	82	40	108
30	20	42	90	35	115
40	16	30	110	30	135

Из таблицы видно, что при наполнении низкодисперсной слюдой ПВБ покрытий происходит еще более резкое уменьшение $\sigma_в$, чем в случае Пк на основе ХПВХ: введение всего 20% низкодисперсной слюды понизило напряжение почти втрое. Менее интенсивное снижение $\sigma_в$ наблюдается при наполнении Пк низкодисперсными кварцем и тальком. На-

полнение же высокодисперсными кварцем и тальком приводит к интенсивному росту $\sigma_в$.

Таким образом, можно полагать, что установленные закономерности носят общий характер. В работе [3] разобран механизм процессов, связанных с наполнением ХПВХ покрытий высокодисперсным кварцем и приводящих к росту $\sigma_в$. Необходимо было выяснить механизм снижения $\sigma_в$ при введении низкодисперсных наполнителей. С этой целью была определена форма их частиц и изучено состояние связующего вблизи и вне частиц.

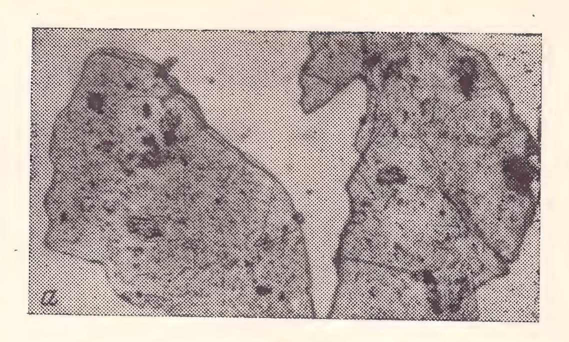
Проведенные электронномикроскопические исследования показали, что связующее хорошо смачивает частицы наполнителя и не меняет своей морфологии при наполнении. Изучение методом поляризационной микроскопии наполненных тонких пленок выявило наличие вокруг частиц локальных напряженных зон, размер которых пропорционален размеру частиц и зависит от степени анизодиаметричности наполнителя.

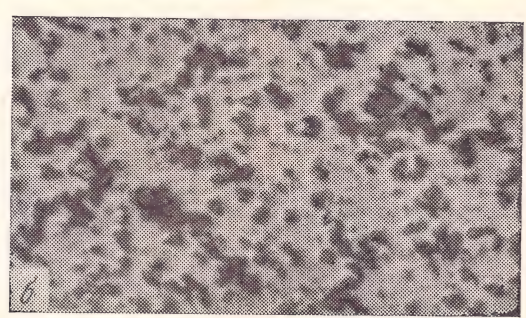
На рис. 3 представлены фотографии низко- и высокодисперсных слюды, талька и кварца. Видно, что крупные частицы слюды (*а*) представляют собой многослойные плоские пластины, обладающие большой анизодиаметричностью. С измельчением последняя уменьшается, а частицы слюды с $S_{уд}=17{,}3$ м²/г фактически изометричны (*б*). Тальк (*в*) состоит из частиц чешуйчатой формы, а частицы кварца (*г*) представляют собой неправильные объемные осколки с малой анизодиаметрией. Высокодисперсные частицы талька и кварца фактически нельзя отличить от частиц слюды такого же размера.

Следовательно, наполнение Пк крупными частицами анизодиаметричной формы приводит к чисто механическому стеснению связующего — его армированию. В результате в процессе формирования Пк вокруг каждой частицы образуется область с локальными усадочными напряжениями $\sigma_{лок}$. Уравновешивание усадочных напряжений на частицах приводит к разгружению от этих напряжений адгезионных связей покрытие — подложка. При увеличении концентрации низкодисперсного наполнителя с анизодиаметричной формой частиц происходит взаимное перекрывание армированных зон и разгружение адгезионных связей Пк может быть фактически полным ($\sigma_в=0$). Однако внутри Пк будут существовать $\sigma_{лок}$. Так как нарастание вязкости полимера ввиду малой общей плотности наполнителя невелико, $\sigma_{лок}$ вокруг частиц будут близки к $\sigma_в$, возникающим в ненаполненном Пк, сформированном на подложке из материала наполнителя.

Увеличение дисперсности и уменьшение степени анизодиаметричности наполнителя ведут к резкому уменьшению величины армированных зон связующего; доля упругой усадки, реализующейся на частицах, становится незначительной. Более того, изза большой плотности наполнителя нарастает вязкость системы, что ведет к замедлению скорости релаксационных процессов и нарастанию $\sigma_в$.

Интересен механизм снижения усадочных напряжений в Пк, наполненных низкодисперсным кварцем. Изометричность частиц окиси кремния не дает оснований ожидать в этом случае значительного снижения $\sigma_в$. Поэтому экспериментальные данные, показавшие существенное снижение напряжений, явились несколько неожиданными. Однако анализ показал, что в процессе формирования Пк происходит частичное оседание наиболее крупных частиц; это приводит к образованию протяженных вдоль подложки агрегатов или целого слоя наполнителя, который армирует связующее. Вероятно, это явление можно использовать в практике для стабилизации адгезии при малых степенях наполнения. Создавая условия для частичного оседания частиц пигмента или наполнителя, можно получить Пк, обладающее повышенными эксплуатационными свойствами за счет наличия ненаполненного верхнего слоя, малонаполненного переходного слоя и меха-





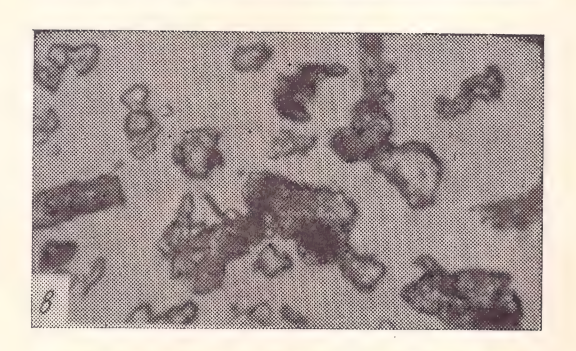




Рис. 3. Микрофотографии частиц наполнителей (*а, б* — слюда с $S_{уд}=5$ и 17,3 м²/г соответственно; *в* — тальк с $S_{уд}=7$ м²/г; *г* — кварц с $S_{уд}=0{,}2$ м²/г).

нически стабилизированной адгезии в высоконаполненном нижнем слое.

Таким образом, нами показано, что путем подбора формы, дисперсности и концентрации наполнителя можно в широких пределах регулировать напряженность адгезионных связей покрытие — подложка. Снижение напряжений на границе полимер — субстрат происходит при использовании низкодисперсных наполнителей анизодиаметричной формы при образовании плотного слоя частиц у поверхности подложки. Введение высокодисперсных наполнителей вызывает замедление скорости релаксационных процессов и рост внутренних усадочных напряжений.

Установленные закономерности позволяют проводить направленный выбор компонентов при составлении рецептур лакокрасочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масленникова Н. Л., Санжаровский А. Т., Якубович С. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 6, с. 34—39.
2. Крылова Л. М. и др. «Механика полимеров», 1967, № 1, с. 19—23.
3. Крус Г. И., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 3, с. 27—29.
4. Аронов М. И. «Приборы и техника эксперимента», 1959, № 1, с. 23—35.
5. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1698—1708.

УДК 539.1.044:678.029.72

Фотодеструкция сложных эфиров полиолов и жирных кислот

(Обзор литературы)

Г. В. РУДНАЯ
(ГИПИ ЛКП)

Невысыхающие алкидные смолы, модифицированные кокосовым маслом, лауриновой кислотой, синтетическими насыщенными жирными кислотами с прямой и разветвленной цепью, в сочетании с меламино-формальдегидными, предназначены для покрытий (Пк) горячей сушки. Преимуществом этих композиций по сравнению с композициями на традиционных высыхающих алкидах (модифицированных высыхающими маслами и ненасыщенными жирными кислотами) является сохранение цвета и блеска при перегреве, лучшая атмосфероустойчивость, высокая твердость и хорошая эластичность Пк. Как правило, Пк эксплуатируются в атмосферных условиях, поэтому характерным для них видом разрушения является фотодеструкция. В связи с этим представляют интерес вопросы фотодеструкции полных эфиров глицерина (и других полиолов) и насыщенных жирных кислот, являющихся компонентами невысыхающих алкидов, и сравнение основных направлений фотодеструкции этих эфиров с фотодеструкцией сложных эфиров полиолов и ненасыщенных жирных кислот (высыхающие алкиды).

В реакциях, протекающих под воздействием УФ света, скорость и механизм процесса определяются интенсивностью и спектральным составом падающего излучения [1; 2, с. 61—78; 3]. Основная доля излучения Солнца на уровне моря приходится на длинноволновую область >300 нм и лишь незначительная часть — на область <300 нм, однако именно эта часть коротковолнового излучения инициирует фотохимические процессы, приводящие к светостарению и, в частности, к деструкции соединений, поглощающих это излучение [1].

Многочисленными работами по старению, в том числе по фотодеструкции высыхающих алкидов, а также эфиров полиолов и ненасыщенных жирных кислот, показано, что значительная роль в этом процессе принадлежит системе двойных связей, присутствующих в ненасыщенной жирной кислоте [4]. Так, Фитцджеральд в обширной работе [5], посвященной фотодеструкции алкидов, масел и эфиров полиолов и ненасыщенных жирных кислот, пришел к выводу, что разрушение алкидных Пк, а также пленок высыхающих масел начинается уже в процессе формирования, когда происходит образование гидроперекисей*. Впоследствии гидроперекиси распадаются с образованием кетонов в α-положении по отношению к двойным связям жирной кислоты. Карбонильные группы поглощают УФ свет с длинами волн около 300 нм и выше, поэтому они являются центрами инициирования фотодеструкции не только при искусственном светостарении (УФ$<$ 300 нм), но и при светостарении в атмосферных условиях.

Под действием УФ света кетоны, находящиеся в Пк, расщепляются на окись углерода, новые олефины и кетоны [5]. По данным Фитцджеральда, реакция, начинающаяся в молекулах жирных кислот, распространяется в дальнейшем на глицеро-

---

* Механизм образования гидроперекисей в этих соединениях был подробно рассмотрен Фармером [6—8] и получил подтверждение в ряде других работ [9, с. 9—86].

фталевую часть алкидных Пк, которая в итоге также превращается в летучие продукты. Аналогичные результаты были получены Миллер [10]. Как было показано в работе [11], в Пк высыхающих алкидных смол под действием O_2 и УФ света (солнечный свет) происходят активные окислительные процессы, что приводит к образованию свободных радикалов, обусловливающих быстрое распространение цепной реакции и разрушение Пк. Крецелиус с сотрудниками [12] установили, что при окислении на свету пленок льняного и дегидратированного касторового масла накапливаются гидроксильные и карбонильные группы. При экспозиции в УФ свете происходит потеря массы пленок, а также —OH, —CH_2, C=O групп. При облучении Пк высыхающих алкидных смол УФ светом, близким по составу к коротковолновому солнечному свету (290—400 нм), было показано [13], что происходит распад сложноэфирных группировок одновременно с накоплением новых групп C—O—C в результате протекания вторичных процессов, имеющих, по-видимому, свободно-радикальный характер. При фотоокислении метилового эфира олеиновой кислоты было выяснено, что первичным продуктом распада также являются гидроперекиси, вслед за которыми было отмечено появление карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп [14].

Особый интерес представляют работы, в которых идентифицированы первичные стабильные продукты распада, образующиеся при облучении эфиров полиолов УФ светом, так как обычно характер первичных процессов определяет пути дальнейшего окисления [15]. В работах [5, 16] были изучены фотолиз (облучение УФ светом в инертной атмосфере или вакууме) и фотоокисление эфиров глицерина и пентаэритрита и ненасыщенных и насыщенных жирных кислот. Было показано, что фотолиз эфиров олеиновой, элеостеариновой, линолевой и линоленовой кислот приводит к образованию CO_2, CO, HCOOH и H_2O. Скорость образования этих продуктов зависит от степени ненасыщенности кислоты: в случае насыщенного пентаэритритового эфира стеариновой кислоты скорость выделения газов минимальна (в продуктах распада были определены только CO и CO_2). При фотоокислении состав газообразных продуктов распада оставался таким же, но скорость их образования существенно увеличивалась [5]. Автор [5] считает, что выделение CO, CO_2, HCOOH и H_2O при фотолизе и фотоокислении пленок ненасыщенных эфиров полиолов является результатом фотораспада кетонных и других окисленных групп, образующихся при отверждении Пк на воздухе. Далее, особенно в присутствии кислорода, развивается цепной свободно-радикальный окислительный процесс, приводящий к деструкции пленки. Подробно проведенное исследование фотолиза и фотоокисления трилинолеата глицерина [16] показало, что при облучении отвержденных пленок эфира УФ светом с длинами волн 313 и 366 нм (фотолиз) в газовой фазе появляются HCOOH, CO_2, CO и H_2O в соотношении 1 : 1,5 : 0,3 : 12. В присутствии кислорода выход всех перечисленных продуктов распада увеличивается: CO_2 в 14,5 раза, CO в 6,5 раза, HCOOH в 2,6 раза, H_2O в 3,05 раза. Полагают [16], что появление летучих продуктов распада при фотолизе пленки трилинолеата глицерина происходит по механизму [5]. Результаты, полученные Фитцджеральдом и Ямасаки [5, 16], подтверждают выводы, сделанные ранее [10—12].

Сведений о фотодеструкции сложных эфиров полиолов и насыщенных жирных кислот в литературе мало. В этих соединениях функциональными группами, поглощающими УФ свет, являются сложноэфирные, имеющие максимум поглощения около 220 нм, однако крылья полос этого поглощения заходят [2, 3] и в более длинноволновую область (вплоть до 320 нм)*. В связи с этим представляется интересным кратко рассмотреть пути фотораспада сложноэфирной группировки, что может быть сделано на примере фотолиза сложных эфиров одноатомных спиртов. Работами [17, с. 346—357; 18—29] однозначно установлено, что фотолитический распад сложноэфирных группировок может протекать по следующим направлениям:

$$RC(=O)—OR' + h\nu \rightarrow \begin{cases} \dot{R} + CO_2 + \dot{R}' & \text{(I)} \\ \dot{R} + CO + \dot{O}R' & \text{(II)} \\ RCOOH + \text{алкен} & \text{(III)} \\ RCOOR'' + \text{алкен} & \text{(IV)} \end{cases}$$

причем реакции I—II — по механизму гомолитического разрыва связей C—O и C—C, находящихся в α-положении к карбонилу сложноэфирной группировки. Реакции III и IV — внутримолекулярные (реакции «фотоотщепления»), аналогичные реакции «типа II» по Норришу для альдегидов и кетонов, протекающие через вероятное шестичленное промежуточное состояние [17]. Преобладание той или иной реакции (I—IV) при фотолизе эфиров зависит [17—19, 23, 24] как от условий эксперимента (энергии поглощаемого УФ света, фазового состояния эфира), так и от строения фотолизируемого эфира [17, 18]. Изменение строения спиртовой и кислотной части эфира существенно сказывается на изменении «доли» каждой реакции (I—IV). Характер последующего процесса деструкции будет при этом определяться преобладанием той или иной реакции. Было также установлено [19, 31—34], что одним из возможных путей образования кислоты при фотолизе сложных эфиров является протекание реакции**:

$$RCOO\overset{*}{R}' + R'''H \longrightarrow RCOOH + \dot{R}' + \dot{R}''' \qquad \text{(V)}$$

Таким образом, фотолиз сложных эфиров одноатомных спиртов протекает с распадом сложно-

* В случае если в эфире присутствуют незначительные примеси, поглощающие длинноволновый (более 300 нм) УФ свет, распад этих примесей также может инициировать фотодеструкцию [1].

** Реакция V — дезактивация возбужденной молекулы, происходящая в результате протекания межмолекулярной реакции между возбужденной и невозбужденной молекулами [17]. Реакция V характерна для жидкофазных фотолитических процессов.

эфирных группировок с выделением CO, CO_2, кислоты, алкена и свободно-радикальных осколков молекулы; строение цепочки эфира существенно влияет на «долю» реакций I—V.

Исследование фотолиза и фотоокисления глицеридов пальмитиновой, стеариновой, лауриновой и других насыщенных кислот показало, что в этом случае основным продуктом распада является непредельный углеводород (1,2-алкен); кроме того, в продуктах распада увеличивается кислотность [35]. При фотоокислении насыщенных глицеридов 1,2-алкен оставался основным продуктом распада, но скорость его образования увеличивалась. Подобные результаты были получены [13, 36] при фотолизе (УФ 290—410 нм, температура 25—30 °С) пальмитиновых эфиров глицерина и триметилолэтана. Было найдено, что основным продуктом распада является пальмитиновая кислота. При фотоокислении кислоты в продуктах распада оказалось существенно больше, чем при фотолизе.

Исследование фотодеструкции алкидных смол, изготовленных на различных полиолах (глицерин, пентаэритрит, триметилолпропан и др.) [13, 37], а также изучение деструкции широкого ряда насыщенных полиэфиров [38] показало, что на эти процессы заметное влияние оказывает строение полиола [17—30].

Интересно отметить, что при фотолизе таких полиэфиров, как, например, поли-*трет*-бутилакрилат (УФ 184,9; 253,7; 366 нм при 20—110 °С) основными продуктами распада также являются непредельный углеводород (изобутен) и полиакриловая кислота [39, 40]. Состав продуктов распада, а также обнаруженные для реакции образования изобутена кинетические зависимости и низкая величина энергии активации [39] реакции образования изобутена (2—3 ккал/моль) однозначно указывают на протекание внутримолекулярной реакции (реакция III):

$$\sim CH-CH_2\sim \;(C(=O)-O-C(CH_3)_2-CH_2-H\cdots O) \xrightarrow{h\nu} \sim CH-CH_2\sim \;(C(=O)OH) + CH_2=C(CH_3)_2$$

Такой тип молекулярной перегруппировки характерен не только для акриловых эфиров, но и для других типов полиэфиров, например поливинилацетата [41].

В уже упоминавшейся работе [5] было показано, что при фотолизе (УФ<270 нм) и фотоокислении насыщенного пентаэритритового эфира стеариновой кислоты происходит распад сложноэфирной группировки с выделением CO и CO_2. Скорость образования этих газов значительно выше в присутствии кислорода. При исследовании фотолиза и фотоокисления триацетата глицерина [42] (УФ 290—410 нм, температура 25—30 °С) установили, что основными продуктами распада являются: CH_3COOH (около 90%), CO и CO_2 (около 10%). Это свидетельствует о протекании реакций I, II (CO, CO_2) и III или V (кислота), установленных для сложных эфиров одноатомных спиртов. Найдено, что при фотоокислении идентифицированные продукты распада остались теми же, что и при фотолизе, но количества их, особенно CO и CO_2, существенно возросли. Методом меченых атомов было показано, что в присутствии кислорода заметно возрастает скорость выделения CO и CO_2 из сложноэфирных групп триацетата глицерина. Кроме того, около 50% выделяющихся при фотоокислении CO и CO_2 образуется в результате протекания цепных процессов окисления. «Интенсифицирующая» роль кислорода при фотодеструкции сложных эфиров отмечается и в ряде других работ [43—45].

Таким образом, фотолиз сложных эфиров полиолов и насыщенных жирных кислот приводит к распаду сложноэфирных группировок с выделением кислоты, CO и CO_2.

В присутствии кислорода выход продуктов распада заметно увеличивается, но состав их остается прежним.

Обзор приведенных выше работ показал, что при фотолизе сложных эфиров полиолов и ненасыщенных жирных кислот фотораспад начинается с карбонильных соединений, образующихся в α-положении к двойным связям при формировании пленок эфиров или хранении их на воздухе. При этом возникают летучие продукты распада и свободные радикалы, которые в присутствии кислорода начинают окислительный процесс, приводящий к глубокой деструкции эфира [5, 10—12, 16]. Фотолиз сложных эфиров полиолов и насыщенных жирных кислот приводит к распаду сложноэфирных группировок с отщеплением кислоты, алкена, CO, CO_2 и свободных радикалов, иных, чем в случае ненасыщенных эфиров, так как распаду подвергается другое звено сложного эфира. В присутствии кислорода развивается окислительный процесс, приводящий к увеличению выходов продуктов распада и дальнейшей деструкции эфира [13, 35—38, 42]. Скорость распада насыщенных эфиров заметно меньше скорости распада ненасыщенных эфиров того же строения. Возможно, с этим связана лучшая атмосфероустойчивость (и меньшая потеря блеска при перегреве) композиций на невысыхающих алкидах по сравнению с композициями на высыхающих.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Ю. А., Кузина С. И., Нейман М. Б. «Успехи химии», 1969, т. 38, вып. 2, с. 289—320.
2. Прайер У. Свободные радикалы. Гл. 6. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1970. 335 с.
3. Nickolls C. H., Leermakers P. A. J. Org. Chem., 1970, v. 35, No 8, p. 2754—2757.
4. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. Гл. 1. М., Пищепромиздат, 1961. 359 с.
5. Fitzgerald E. B. ASTM Bulletin, 1955, No 207, p. 65—76; Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, No 11, p. 2545—2548.
6. Farmer E. H., Sutton D. A. J. Chem. Soc., 1943, part I, p. 119—122.
7. Farmer E. H., Sutton D. A. J. Chem. Soc., 1943, part I, p. 122—125.
8. Farmer E. H. Trans. Farad. Soc., 1942, v. 38, p. 340—356.

9. Ross J., Gerbhart A. I., Gerecht I. E. J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, No 1, p. 282—286; Coleman J. E., Knight H. B., Swern D. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, No 19, p. 4886—4889.

10. Miller C. J. Am. Oil Chem. Soc., 1959, v. 36, No 11, p. 596—600; Toussaint A., April A. VII FATIPEC Congress. Vichy, 1964, p. 19—33; Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисление. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., «Химия», 1969, с. 319—338, 395—401.

11. Elm A. C. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, No 2, p. 319—324.

12. Crecelius S. B. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, No 8, p. 1643—1649.

13. Uvarov A. V., Rivlina Ju. L., Rudnaja G. V. X FATIPEC Congress. Montreaux, 1970, p. 129—133.

14. Knight B., Coleman J. E., Swern D. J. Am. Oil Chem. Soc., 1951, v. 28, No 12, p. 498—501; Le Blanc M. H. Double Liaison, 1972, v. 19, No 205, p. 417—422.

15. Хавкинс Э. Дж. Э. Органические перекиси, их получение и реакции. Пер. с англ. М., «Химия», 1964. с. 457—483, 500—507; Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965, с. 90—93.

16. Iamasaki R. S. J. Paint Technol., 1967, v. 39, No 506, p. 134—143.

17. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Гл. 5. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, 671 с.

18. Ausloos P. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, No 1, p. 383—392.

19. Ausloos P. J. Am. Chem. Soc, 1958, v. 80, No 5, p. 1310—1313.

20. Wijnen M. H. J. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, No 3, p. 710—715.

21. Wijnen M. H. J. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, No 2, p. 271—277.

22. Wijnen M. H. J. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, No 10, p. 2394—2401.

23. Wijnen H. H. J. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, No 12, p. 3034—3040.

24. Wijnen M. H. J. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, No 4, p. 691—694.

25. Borowski R., Ausloos P. J. Am Chem. Soc,. 1961, v. 83, No 5, p. 1056—1060.

26. Wijnen M. H. J. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, No 7, p. 1847—1849.

27. Ausloos P., Rebert R. E. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, No 1, p. 163—167.

28. Bowen E. J., Horton A. T. J. Chem. Soc., 1934, v. 36, part II, p. 1505—1506.

29. Yee Quee M. J., Thynne J. C. Y. Trans. Farad. Soc., 1966, v. 62, No 11, part II, p. 3154—3161.

30. Yee Quee M. J., Thynne J. I. J. Trans. Farad. Soc., 1967, v. 63, No 7, p. 1656—1664.

31. Isaacs L. G., Fox R. B. NRL Report 6339, 1965, No 14, p. 1—12.

32. Pieck R., Steacie E. W. R. Canad. J. Chem., 1955, v. 33, No 8, p. 1304—1315.

33. Bowen E. J., Praudure E. J. Chem. Soc., 1934, v. 36, p. 1503—1504; 1505—1506.

34. Ausloos P. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, No 2, p. 400—409.

35. Lück H., Kahman O. N., Kohn K. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1966, Bd. 68, Nr 12, S. 1030—1037.

36. Рудная Г. В., Ривлина Ю. Л. В кн.: III Конференция по проблеме «Старение и стабилизация полимеров». М., АН СССР, 1971, с. 34.

37. Brawn J., Waithill H. J. Paint Technol., 1966, v. 38, No 501, p. 615—619.

38. D'Alelio G. F., Häberli R., Pezdirtz G. F. J. Makromol. Sci. Chem., 1968, v. A-2, No 3, p. 501—588.

39. Monahan A. R. J. Polym. Sci., 1966, v. 4, No 10, p. 2381—2390.

40. Monahan A. R. J. Polym. Sci., 1967, v. 5, No 9, p. 2333—2341.

41. Grassie N., Mac Callum J. R. J. Polym. Sci., 1964, v. 2, No 6, p. 983—997; Polym. Phys., 1960, v. I, No 4, p. 445—455.

42. Рудная Г. В., Праведников А. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 18—22.

43. Campbill D., Turner D. T. J. Polym. Sci., part B, Polym. Letters, 1967, v. 5, p. 471—475.

44. Osborn K. J. Polym. Sci., 1959, v. 38, No 133, p. 357—367.

45. Родэ В. В., Яров А. С. В кн.: Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров. М., «Наука», 1964, с. 35; Crossley A., Heyes T. D., Hudson B. J. F. J. Am. Oil Chem. Soc., 1962, v. 39, No 1, p. 9—14; Thaler H., Samweler W. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1961, Bd. 63, Nr 10, S. 945—949.

УДК 678.026.3:62-492.2

Об оптимальном распределении пигмента в порошковой краске

(Краткое сообщение)

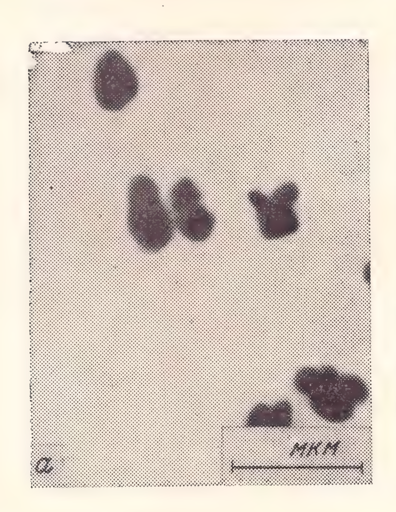
В. И. ФАРТУНИН, С. М. АЛЕКСЕЕВ, Л. В. КОЗЛОВ, С. В. ЯКУБОВИЧ
(ГИПИ ЛКП)

Ранее [1] было исследовано влияние содержания пигмента на его количественное распределение в процессе суспензионной полимеризации мономер-наполненных систем. Поскольку качество покрытий во многом обусловлено однородностью распределения наполнителя (пигмента) непосредственно в частице порошковой краски, мы изучали возможность стабилизации пигментно-мономерных суспензий путем применения полимерного ПАВ.

В качестве стабилизаторов были опробованы хорошо совмещающиеся с полученным полимером акриловые сополимеры, имеющие различные функциональные группы. Выбор стабилизатора с —COOH-группами обусловлен выпуском таких полимеров (БМК-5) в производственных масштабах. Изучаемая система описана в работе [1].

Характер распределения наполнителя изучался электронно-микроскопическим и светооптическим методами. Препарирование образцов осуществляли при помощи соответственно угольно-хромовых и желатиновых реплик с извлечением пигмента [2, с. 114]. В случае выявления тонкого распределения двуокиси титана поверхность образца подвергали предварительному травлению в кислородном межэлектродном разряде [3].

Как видно из рисунка *а*, *б*, при суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии пигмента без добавки стабилизатора происходит агрегация пигмента даже при незначительном наполнении (13%) с образованием агрегатов в несколько микрон. Это свидетельствует об агрегативной неустойчивости пигментных частиц в чистом мономере, что отмечалось и ранее [1].







Распределение двуокиси титана в мономере (*а*), в полимерной фазе (при содержании 13%) без ПАВ полимера (*б*) и с ПАВ полимером (*в*); × 20 000 (*а*, *б*) и × 10 000 (*в*).

В процессе полимеризации систем мономер — пигмент с добавкой поверхностно-активного карбоксилсодержащего акрилового сополимера наблюдается (см. рисунок, *в*) однородное распределение его в объеме. В данном случае размер пигментных частиц практически не изменяется по сравнению с исходной дисперсией пигмента в мономере (рисунок, *а*), что свидетельствует об отсутствии агрегации. При значительном повышении содержания пигмента (до 40%) увеличивается вероятность взаимодействия его частиц и уменьшается их устойчивость, в результате чего происходит агрегация и вытеснение образующихся агрегатов из объема полимерных гранул.

Таким образом установлено, что в порошковой краске, полученной суспензионной полимеризацией мономернаполненных систем в присутствии ПАВ полимера, при оптимальном наполнении достигается однородное распределение пигментных частиц в полимерной фазе. Это позволяет повысить качество покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов Л. В., Алексеев С. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 2, с. 28—29.
2. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., АН СССР, 1960. 272 с.
3. Anderson F. R., Holland V. F. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1516—1517.

УДК 66.099.5:678 027.776:54-124+667.622.51

Получение порошковых красок суспензионной полимеризацией мономернаполненных систем

(Краткое сообщение)

Л. В. КОЗЛОВ, С. М. АЛЕКСЕЕВ
(ГИПИ ЛКП)

Процесс получения порошковых красок методом сухого смешения компонентов или сплавления с последующим измельчением [1, 2] имеет ряд недостатков: неравномерное распределение наполнителя, необходимость применения высоких температур при сплавлении, многостадийность. В связи с этим представляет интерес получение порошковых красок, в частности акриловых, путем суспензионной полимеризации мономернаполненных систем, что позволяет упростить технологический процесс и устранить применение высоких температур.

Качество порошковой краски зависит от условий проведения суспензионной полимеризации. Известно [3—6], что стабильность дисперсии полимера, размер частиц и степень полидисперсности связаны с рядом факторов: скоростью перемешивания, объемным соотношением мономерной и водной фаз, природой и концентрацией стабилизатора; наличие наполнителя также может оказать большое влияние.

Объектом исследования служила система метилметакрилат (ММА) — двуокись титана марки РО-2 с $S_{уд} = 6{,}9$ м²/г. Полимеризацию проводили в реакторе с плоскостной мешалкой. В качестве стабилизатора суспензионной полимеризации был выбран поливиниловый спирт (ПВС) концентрацией 0,5%, инициатором — перекись бензоила. Для устойчивости дисперсии мономер — наполнитель вводили сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой в количестве 3%.

Размер частиц и степень их полидисперсности оценивали по данным ситового анализа. Содержание пигмента в краске определяли по количеству золы после сожжения.

Средний размер частиц по фракциям $R_{ср}$, мм	Содержание пигмента, %				
	13	16	23	33	41
0,565	1,00 —				6,30 30,8
0,450	7,40 —	4,00 —	0,4 —	1,2 —	24,2 29,5
0,357	29,2 11,0	31,5 15,5	2,6 17,1	7,0 26,8	24,2 31,0
0,283	16,1 12,0	13,6 15,5	10,0 17,3	4,9 27,3	6,5 —
0,202	30,0 12,5	28,2 16,2	48,5 18,4	48,0 30,8	18,2 46,7
0,143	6,0 —	6,2 —	8,8 22,0	14,4 34,2	5,1 —
0,102	8,7 18,0	11,0 21,4	2,8 —	19,2 37,8	9,5 65,0
0,072	0,5 —	3,1 —	25,0 24,4	1,3 —	1,0 —
0,032	1,0 31,0	2,7 —	1,8 30,6	4,0 —	5,0 —

В таблице показано содержание пигмента по фракциям $Р_п$ (%) в зависимости от количественного наполнения мономерной фазы Р (%), при объемном соотношении фаз 1 : 4 и скорости перемешивания 500 об/мин. Как видно из таблицы, при увеличении количества пигментов в системе до 33% его содержание в основных фракциях, составляющих 90% от общего выхода, незначительно отклоняется от исходного (± 3%), что указывает на относительно равномерное распределение пигментов по фракциям. При большом количестве пигмента в мономерной фазе наблюдается заметное отклонение его содержания в различных фракциях, по-видимому, связанное с агрегацией частиц пигмента и выпадением их из системы. Агрегация частиц является следствием недостаточной устойчивости дисперсии мономер — наполнитель.

Содержание пигмента в мономерной фазе оказывает влияние на средний размер ($R_{ср}$) и степень полидисперсности образующихся частиц. Так, очевидно, уменьшение среднего размера частиц с увеличением содержания пигмента до 33% обусловлено ростом плотности системы, что приводит к уменьшению объема частиц, способного удержать защитный коллоид. Дальнейшее увеличение содержания пигмента в мономерной фазе связано с недостаточной устойчивостью ее, в результате чего образуются частицы с разной степенью наполнения.

Как и следовало ожидать, при увеличении скорости перемешивания от 300 до 600 об/мин наблюдается уменьшение $R_{ср}$ и степени полидисперсности частиц, причем содержание пигмента по фракциям незначительно отклоняется от исходного. При перемешивании со скоростью >600 об/мин происходит «выбрасывание» пигмента из частицы за счет его относительно большей плотности (4,2 г/см³) по отношению к ММА (0,964 г/см³) и образуется полимер в виде латекса [7], практически не содержащий пигмента.

Значительно меньшее влияние на $R_{ср}$ и степень полидисперсности оказывает объемное соотношение мономерной и водной фаз: при увеличении его от 1 : 3 до 1 : 8 наблюдается незначительное уменьшение $R_{ср}$ и степени полидисперсности. Это объясняется тем, что с увеличением содержания водной фазы уменьшается вероятность столкновения частиц и увеличивается общее содержание защитного коллоида, что приводит к уменьшению $R_{ср}$. С изменением соотношения фаз распределение пигмента по фракциям практически не меняется.

Таким образом, введение пигмента в мономерную фазу оказывает существенное влияние на характер распределения и размер образующихся частиц в

процессе полимеризации. На основании этих данных и полученных ранее удалось разработать рецептуру порошковой акриловой краски с заданным комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3632369, 1972.
2. Япон. пат. 25787/64.
3. Gerspacher P. Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation. Zurich, 1963, S. 123.
4. Wolf F. Plaste u. Kautschuk, 1971, Bd. 18, Nr 8, S. 580—583.
5. Wolf F., Hoffbauer B., Eckert S. Plaste u. Kautschuk, 1972, Bd. 19, Nr 1, S. 26—28.
6. Павлов Н. В., Левин А. Н. Пласт. массы, 1967, № 3, с. 67—68.
7. Рябов А. В. и др. Пласт. массы., 1971, № 10, с. 26—28.

УДК 678.027.776:547.361:547.37:667.612.64

Полимеризация олигомерных аллиловых эфиров в процессе пленкообразования

(Краткое сообщение)

М. М. МОГИЛЕВИЧ, В. С. КРАСНОБАЕВА

(Ярославский политехнический институт)

Олигомерные аллиловые эфиры дают возможность получать покрытия с ценным комплексом свойств [1]; их используют в композициях холодного отверждения, в том числе водоразбавляемых [2, 3]. С целью направленного регулирования отверждения аллиловых эфиров была изучена их полимеризация в процессе пленкообразования.

Характеристики и условия пленкообразования исследованных олигоэфиров АЭА и АТА описаны ранее [4].

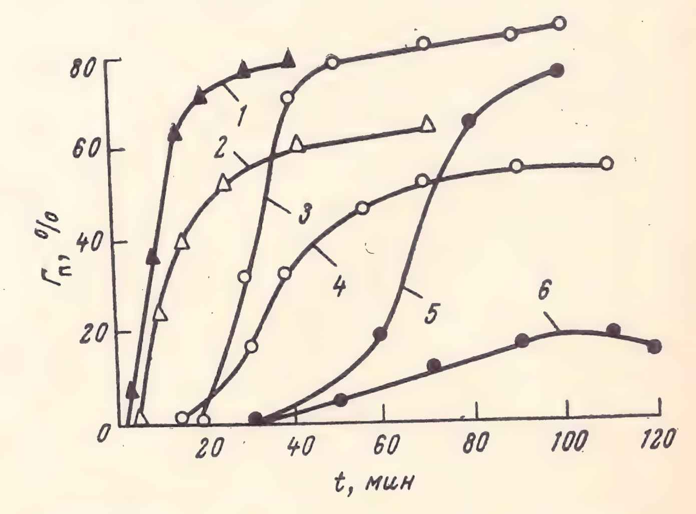
Трехмерная полимеризация аллиловых эфиров характеризуется следующими особенностями: 1) формирование полимеров трехмерного строения происходит в основном по реакции гомополимеризации, а не сополимеризации с кислородом (см. таблицу); 2) образование полимера начинается у подложки и распространяется к поверхности пленки; 3) на протекание полимеризации оказывает влияние парциальное давление кислорода в газовой фазе и толщина пленок (см. рисунок).

Тип аллилового эфира и температура пленкообразования	Индукционный период (до $Г_п$=2—3%), моль/л		Период трехмерной полимеризации (от $Г_п$=2—3% до $Г_{дв.\ пр}$), моль/л		Всего за время пленкообразования (от $Г_{дв}$=0 до $Г_{дв.\ пр}$), моль/л	
	Прореагировало двойных связей	Поглощено кислорода	Прореагировало двойных связей	Поглощено кислорода	Прореагировало двойных связей	Поглощено кислорода
АЭА, 100 °С (35 мкм)	4,60	2,05	1,40	1,85	6,00	3,90
АЭА, 100 °С (70 мкм)	3,25	1,60	3,15	1,50	6,40	3,10
АТА, 80 °С (35 мкм)	2,85	1,65	4,45	0,15	7,30	1,80
АТА, 65 °С (35 мкм)	1,95	1,50	4,55	1,10	6,50	2,60

Примечание. $Г_{дв.\ пр}$ — максимальная глубина превращения по двойным связям за время пленкообразования.

Указанные особенности можно объяснить на основе послойной градиентной модели окислительной полимеризации непредельных соединений в пленках [5]. Так, в случае пленкообразования АТА предельная глубина превращения <100%. Это указывает на наличие слоев, куда диффузия кислорода оказалась ограниченной вследствие полимеризационного отверждения пленки. В таких слоях окисление прошло недостаточно, полимеризация обрывается и сохраняется непрореагировавший олигомер. При увеличении толщины пленки доля таких слоев повышается и соответственно снижается $Г_{п\ пред}$ (см. рисунок). Пленкообразование АЭА при 100 °С показывает, какие последствия имеет чрезмерно развитое окисление.

В результате проведенных исследований были предложены следующие способы интенсификации



Изменение содержания полимера ($Г_п$) в процессе пленкообразования АТА:

1 — 100 °С, 35 мкм; *2* — 100 °С, 70 мкм; *3*, *6* — 80 °С, 35 мкм; *4* — 80 °С, 70 мкм; *5* — 65 °С, 35 мкм; *1—5* — воздух; *6* — вакуум.

УДК 678.026.3:62-492.2

Применение порошкового полиэтилена в защитных покрытиях

Ю. А. МУЛИН, А. Д. ЯКОВЛЕВ
(ЛТИ им. Ленсовета)

Свойства покрытий из порошкового полиэтилена (ПЭ) низкого давления приведены в ряде работ [1—4]. Мы изучали в сравнении покрытия из ПЭ разных марок.

Использовался полиэтилен среднего (ПЭСД), низкого (ПЭНД) и высокого (ПЭВД) давления, а также сополимер этилена с 7 мол. % пропилена (СЭП). Покрытия (Пк) получали методом вихревого напыления из порошков с размером зерен (при сухом просеве) <400 мкм. Предварительный нагрев деталей осуществляли при 280—300 °С, сплавление порошков — при 200 °С в течение 3—5 мин. Пленки охлаждали естественным путем со скоростью 15 град/мин.

Первичную кристаллическую структуру пленок изучали рентгенографически, как и в работе [5], а надмолекулярную — в проходящем поляризованном свете (микроскоп МИН-8). Средневесовой мол. вес $\bar{M}$ рассчитывали по уравнению $\lg[\eta]=0{,}63\ \lg \bar{M}_w - 3{,}01$ [6, с. 17]. Характеристическую вязкость замеряли в декалине при 135 °С (в токе азота) на вискозиметре Оствальда.

Определяли следующие свойства Пк: внутренние напряжения σ_0 поляризационно-оптическим способом [7], адгезию методом отслаивания Al фольги толщиной 50 мкм от пленки под углом 180 °С и некоторые механические показатели — предел прочности при растяжении $\sigma_в$, относительное удлинение при разрыве ε (скорость деформации — 4 мм/мин), твердость H на приборе ПМТ-3. Кроме того, Пк подвергались антикоррозионным испытаниям.

Все указанные полимеры имели практически идентичную кристаллическую решетку, отличаясь в основном интенсивностью кристаллических рефлексов и величиной аморфного гало. Количественный расчет показал, что степень кристалличности α исследуемых образцов колеблется в пределах 62—93%. Надмолекулярная структура у них близка по форме и проявляется в виде сферолитов с размером не более 20 мкм.

Установлено, что свойства Пк находятся в тесной связи с их кристаллической структурой и прежде всего с содержанием кристаллического полимера. Так, σ_0 сильно различаются (рис. 1) — в покрытиях из ПЭСД они в 5—6 раз больше, чем из ПЭВД. Из рис. 1 следует также, что средние внутренние напряжения $\sigma_п$, рассчитанные [7] по формуле

$$\sigma_п = \frac{\sigma_0}{\delta} \cdot 0{,}055$$

остаются постоянными при изменении толщины δ.

Внутренние напряжения зависят также от степени кристалличности (рис. 2) — в области высоких степеней кристалличности ПЭ $\sigma_п$ растут более резко. В этой области увеличивается и равновесный модуль упругости E_∞ (определяли путем релаксации напряжений на свободных пленках, растянутых на 4%). Нетрудно видеть, что зависимости $\sigma_п$ и E_∞ имеют симбатный характер, показывающий, что

пленкообразования олигомерных аллиловых эфиров в условиях естественной сушки: 1) применение добавок легко полимеризующихся олигомеров, например олигоэфиракрилатов. Такие добавки увеличивают скорость накопления растворимых полимеров, повышают вязкость пленок и ускоряют наступление трехмерной полимеризации; 2) проведение пленкообразования в пленках оптимальной толщины, которая меняется в зависимости от состава связующего и строения аллилового эфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володина В. И., Тарасов А. И., Спасский С. С. «Успехи химии», 1970, т. 39, № 2, с. 276—303.
2. Гершанова Э. Л., Сорокин М. Ф., Гонорская А. Г. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 4, с. 84—88.
3. Гершанова Э. Л., Сорокин М. Ф. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 4, с. 7—9.
4. Могилевич М. М., Краснобаева В. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 4, с. 1—3.
5. Могилевич М. М., Суханов Г. А., Королев Г. В. Высокомол. соед. (в печати).

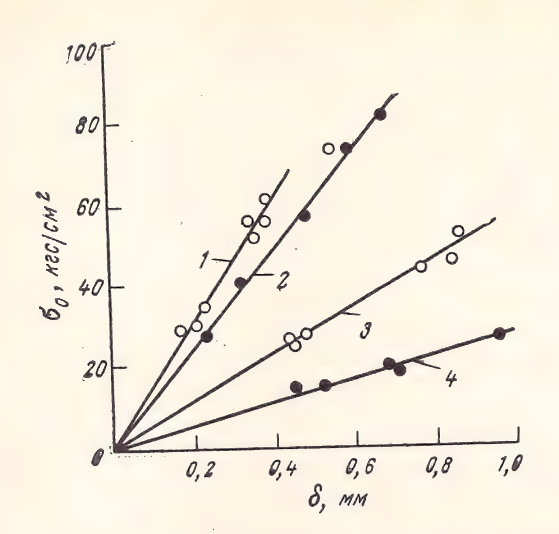


Рис. 1. Зависимость внутренних (оптических) напряжений от толщины покрытий:
1 — ПЭСД; *2* — ПЭНД; *3* — СЭП; *4* — ПЭВД.

первые во многом определяются величиной второго. Однако кривые не подобны. Это позволяет утверждать, что заметную роль в установлении величины $\sigma_п$ играет и усадка пленки $\varepsilon_п$, задерживаемая в Пк фиксацией полимера на подложке. Величину $\varepsilon_п$ можно определить по уравнению

$$\sigma_п = \frac{E_\infty}{1-\mu}\varepsilon_п$$

где μ — коэффициент Пуассона.

Расчеты, проведенные на основании экспериментально найденных значений $\sigma_п$ и E_∞, показали, что

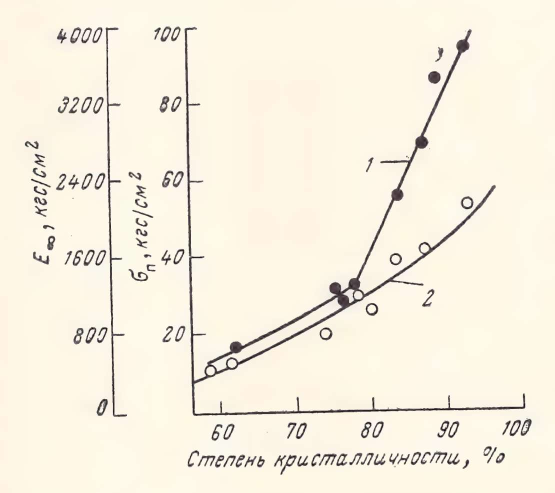


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений (*1*) и равновесного модуля упругости (*2*) от степени кристалличности ПЭ.

величина $\varepsilon_п$ возрастает с увеличением степени кристалличности ПЭ.

Кристаллическая упорядоченность вызывает и резкое увеличение твердости Пк (графики не приводятся). Твердость ПЭСД примерно в 4 раза превышает твердость ПЭВД. В интервале α 93—62% зависимость этих двух показателей удовлетворительно описывается уравнением

$$H = 0,0987e^{0,0245\alpha}$$

При повышении степени кристалличности наблюдается некоторый рост прочности Пк, однако гибкость, стойкость к удару и ε уменьшаются. Последний показатель — ε нестабилизированных Пк из ПЭСД, ПЭНД и СЭП невелик: 10—20%; образцы разрушаются хрупко. В отличие от них ПЭВД обнаруживает высокую деформируемость даже в нестабилизированном виде (ε=190%).

Как известно, процесс кристаллизации приводит к снижению адгезии полимеров вследствие уменьшения свободной поверхностной энергии на границе пленка — подложка [8]. Адгезия ослабляется внутренними напряжениями; сила отслаивания возрастает с увеличением толщины Пк [9]. Замечено, что у Пк из высококристаллических полимеров, имеющих наибольшие σ_0, адгезия особенно низка. Действительно, покрытия из ПЭСД разных партий самопроизвольно отслаиваются от стекла при толщинах 0,3—0,5 мм, а аналогичные образцы из СЭП и ПЭВД не отслаиваются и при толщинах >1 мм. Опыты не позволили установить строгую корреляцию между адгезией и кристалличностью; в ряде случаев адгезия Пк из образцов разных партий оказалась неодинаковой. В целом для полиэтиленов и СЭП она была в пределах 160—550 г/см. Очевидно, побочные факторы — различия в молекулярном весе, в содержании примесей, неодинаковая глубина окислительно-деструктивных процессов и др. вносят существенные коррективы. Тем не менее с точки зрения адгезионных свойств (включая и длительную адгезионную прочность) предпочтение следует отдать полимерам с меньшей степенью кристалличности — ПЭВД и СЭП.

Основной недостаток ПЭ покрытий — склонность к растрескиванию при эксплуатации в разных средах, что является результатом воздействия $\sigma_п$ и среды. Устойчивость к растрескиванию зависит от когезионной прочности материала пленки. Были сопоставлены данные (табл. 1) по $\sigma_в$ и $\sigma_п$, которые в известной степени могут характеризовать запас прочности и долговечности Пк.

Таблица 1

Стойкость к растрескиванию покрытий из ПЭ разных марок

Полимер	α, %	$\sigma_п$, кгс/см²	$\sigma_в$, кгс/см²	$\sigma'_в$, кгс/см²	$\sigma''_в$, кгс/см²	$\frac{\sigma_в}{\sigma_п}$	$\frac{\sigma'_в}{\sigma_п}$	$\frac{\sigma''_в}{\sigma_п}$	Стойкость к растрескиванию ч
ПЭСД	93	93,4	150	303	330	1,6	3,2	3,5	24
ПЭНД	84	56,0	105	203	272	1,9	3,6	4,9	140
ПЭНД стабилизированный	84	54,0	115	—	—	2,1	—	—	>500
СЭП	77	30,3	107	270	320	3,5	8,9	10,6	>500
ПЭВД	62	17,0	88	115	146	5,2	6,8	8,6	>500

Примечания. 1. Стойкость к растрескиванию определялась у покрытий, нанесенных на стержни диаметром 15 мм и длиной 100 мм, при 50 °С в 20%-ном растворе эмульгатора ОП-7.

2. $\sigma'_в$ и $\sigma''_в$ — пределы прочности для прессованных образцов, паспортные и табличные [10, с. 25—26] данные соответственно.

Как видно из таблицы, $\sigma_п$ с повышением степени кристалличности растут более интенсивно, чем прочность, и отношение $\frac{\sigma_в}{\sigma_п}$ с уменьшением кристалличности полимеров увеличивается; одновременно возрастает и стойкость Пк к растрескиванию.

При малых значениях $\frac{\sigma_в}{\sigma_п} \leqslant 2$ покрытия быстро растрескиваются, а при $\frac{\sigma_в}{\sigma_п} > 3{,}5$ (ПЭВД и СЭП) проявляют высокую устойчивость к растрескиванию и могут быть рекомендованы для длительной эксплуатации. Данные табл. 1 также показывают, что разрывная прочность полимеров в Пк в 1,5—3 раза ниже, чем у исходных образцов. Это является результатом термоокислительной деструкции при получении Пк методом сплавления частиц. Особенно резко падает $\sigma_в$ у ПЭ с большим молекулярным весом.

Исследовалась возможность термостабилизации ПЭНД общепринятым стабилизатором ПЭ — N,N′-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамином (ДНФДА) и серой. Опыты показали, что стабилизация, особенно серой, позволяет уменьшить деструкцию полимера и тем самым улучшить антикоррозионные и физико-механические свойства Пк (табл. 2).

Таблица 2

Влияние термостабилизаторов на свойства покрытий из ПЭНД

Система	[η], дл/г	$\overline{M}_W \cdot 10^{-3}$	ε, %	$\sigma_в$, кгс/см²	Гибкость по ШГ, мм	Адгезия, гс/см	Стойкость в гидростате, мес
Исходный полимер	1,48	112000	—	203	—	—	—
Нестабилизированное Пк	0,4	60200	10—15	105	5	550	2—4
Покрытие, стабилизированное							
0,15% ДНФДА .	1,3	91200	100—200	115	1	20	>12
0,5% серы . . .	—	—	150—250	130	1	470	>12

В результате проведенной работы создан вариант комбинированного Пк из двух слоев: грунтовочного с добавкой серы и покрывного, стабилизированного ДНФДА и пигментированного 1,5% газовой канальной сажи. Он оказался оптимальным, так как покрытие обнаружило хорошие свойства при испытании в холодных и горячих средах: осталось без изменения после 2500 ч экспозиции в гидростате, после 15 мес. в 3%-ном растворе NaCl и дистиллированной воде, после 180 сут в 20%-ных HCl, H_2SO_4, NaOH и HNO_3 при 20 °C и 350 ч — при 80 °C.

Адгезия комбинированного покрытия находится на уровне адгезии грунтовочного слоя.

Покрытие из ПЭНД хорошо зарекомендовали себя при защите гальванических подвесок от разрушающего действия электролитов гальванических цехов (Ленинградский вагоностроительный завод им. Егорова), кроме того они проходят испытания как защитно-декоративные материалы на аккумуляторных баках. Покрытия светлых тонов, как показала предварительная проверка, с успехом могут быть применены для защиты деталей и узлов электробытовых приборов и машин, в том числе деталей домашних холодильников.

Проведенные испытания выявили преимущества покрытий из низкокристаллических полимеров — ПЭВД и СЭП и целесообразность применения термостабилизаторов. Широкое применение в покрытиях этих полимеров, как и в целом ПЭ сдерживается отсутствием налаженного производства порошковых ПЭ-красок и серийного выпуска ПЭВД в виде дисперсного порошка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Августов Ю. А. Труды НИИХИММАШ, 1962, вып. 42, с. 76.
2. Здор В. Ф. и др. В кн.: Новые материалы в машиностроении. Л., «Машиностроение», 1964, с. 199—235.
3. Августов Ю. А., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. «Химическое и нефтяное машиностроение», 1966, № 1, с. 31—34.
4. Синдеева Л. Г., Остриков М. С., Дрейзен В. М. Пласт. массы, 1966, № 4, с. 63—64.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Пласт. массы, 1965, № 8, с. 50—53.
6. Полиэтилен низкого давления. Под. ред. Н. М. Егорова. М., Госхимиздат, 1960, 96 с.
7. Санжаровский А. Т., Масленникова Н. Л., Якубович С. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 5, с. 30—37.
8. Сысина Л. А., Каргин В. А. Хим. пром., 1959, № 5, с. 378—382.
9. Зубов П. И., Сухарева Л. А., Смирнова Ю. П. ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 359—361.
10. Полиэтилен среднего давления. Под ред. С. В. Щуцкого. М., «Химия», 1965, 90 с.

УДК 667.637.233.3:629.12.011.71

Исследование эффективности необрастающих красок с оловоорганическими токсинами

Е. С. ГУРЕВИЧ, Н. Р. СИНЕЛЬНИКОВА, Е. И. ФРОСТ, Л. И. ЩЕРБАКОВА

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Для защиты судов и гидротехнических сооружений от обрастания применяются необрастающие краски, содержащие в качестве токсина закись меди. Опыт использования красок этого типа показал, что к.п.д. использования токсина — яда невелик, вследствие чего срок службы покрытия не превышает 2 лет. Существенным недостатком красок является необходимость введения большого количества токсина для обеспечения требуемой эффективности, что приводит к значительному снижению физико-механических показателей покрытия (Пк). Кроме того, краски с закисью меди не обеспечивают защиту от обрастания водорослями и дезактивируются при действии сероводорода и загрязненных вод; они характеризуются повышенным расходом токсина в пресной воде. Существует мнение [1], что в разработке красок на закиси меди практически достигнут предел эффективности.

Повысить качество необрастающих красок можно при использовании металлорганических соединений — олова [2—4; 7; 8; 9; 10, с. 105—110, 263, 304, 352; 11], свинца [5] и ртути [6]. Поскольку соединения ртути и свинца высокотоксичны для людей, основное внимание в настоящее время уделяется оловоорганическим токсинам, мировое промышленное производство которых достигает 7000 т/год, в том числе для необрастающих красок 250—300 т/год. В зарубежной практике наиболее широкое применение нашли *бис*-трибутилоловоокись (ТБТО), трибутилоловофторид (ТБТФ), трифенилоловохлорид (ТФТХ), *бис*-трибутилтетрахлорфталат (ТБТХФ). Согласно проведенному нами исследованию, некоторые соединения олова имеют более широкий спектр действия против обрастания, чем закись меди (табл. 1).

Таблица 1

Токсическое действие некоторых оловоорганических соединений и закиси меди на основные виды обрастания

Вид обрастания	ТБТО	ТФТХ	Диэтилоловоокись	Закись меди
Балянусы	5	4	2	5
Серпулиды	5	5	2	4
Мшанки ветвистые	5	3	2	4
Оболочники	5	4	2	4
Ватерсипора	5	4	2	4
Водоросли	5	2	3	2

Примечание. Балл 5 — отлично, 4 — хорошо, 3 — удовлетворительно, 2 — плохо.

Установлено, что эффективная защита от обрастания обеспечивается при выщелачивании оловоорганических токсинов (ТБТО и ТБТФ) со скоростью 0,8—1,2 (мкг/м^2)сут, а закиси меди — 10 (мкг/м^2)сут [12].

Следовательно, оловоорганические токсины (в основном ТБТО) увеличивают надежность защитного действия краски в значительно большей степени, чем краски на одной закиси меди. Расчеты показали, что, несмотря на более высокую стоимость оловоорганических соединений (ООС), применение ее в красках дает большой экономический эффект [1, 13, 14]. По токсичности для человека ТБТО одинакова с пентахлорфенолом, широко используемым для защиты полимерных и других материалов от биоповреждения. Необходимо отметить, что ТБТО оказывает пластифицирующее действие и является хорошим стабилизатором для хлорсодержащих полимеров.

Недостатком жидких оловоорганических соединений типа ТБТО является то, что при введении в больших количествах образуются мягкие и липкие Пк. Кроме того, краски на основе ООС, несмотря на эффективность против основных видов обрастания, все же не могут обеспечить длительную защиту (в течение нескольких лет).

Дальнейшим развитием необрастающих красок является использование в них оловоорганических полимеров, содержащих легко отщепляемые оловоорганические группы. Полимеры этого типа были впервые синтезированы в СССР Шестаковским [15]. В настоящее время за рубежом запатентован ряд красок на основе оловоорганических полимеров [16—18]. Введение этих полимеров позволяет увеличить срок службы Пк за счет более равномерного выщелачивания токсина; при этом обеспечиваются высокие физико-механические свойства, гладкость, адгезия и другие показатели полимерной пленки.

Целью излагаемой работы являлось изучение ООС и выбор наиболее эффективных токсинов для необрастающих красок. Исследовались препараты, синтезированные Московским химическим заводом им. Войкова, ИФХ им. Л. Я. Карпова, лабораторией органического синтеза МГУ и др., а также образцы токсинов, полученные от зарубежных фирм.

ООС исследовались в красках трех типов: 1) в модельных композициях на основе винилового сополимера, канифоли и с добавкой окиси цинка; 2) в красках, токсичная часть которых включала окись цинка и органические яды; 3) в красках на синтетических каучуках с применением закиси меди. Испытания проводились в лабораторных условиях путем определения биоактивности препаратов по принятой методике [19] на науплиусах, дафниях, Artemia Salina и бактериях. Системы Пк испытывались на стенде. В последнем случае краски наносили на стальные пластины 250×350 мм и стеклянные пластины 50×100 мм. Стальные образцы окрашивали по схеме «грунт+ +антикоррозионная краска+испытуемая необрастающая краска»; на стеклянные наносили только необрастающую краску. Одновременно исследовали стабильность при хранении кра-

сок, содержащих ООС. Ценным свойством ООС является их стабилизирующее действие на хлорсодержащие полимеры и сополимеры. Это действие обусловливается: связыванием свободной HCl, выделяющейся при деструкции полимера; легким присоединением к образовавшейся двойной связи; предотвращением образования свободных радикалов; предотвращением окисления.

Краски с применением ООС значительно более стабильны при длительном хранении (табл. 2). Так,

Таблица 2

Влияние оловоорганических соединений на стабильность необрастающих красок при хранении

Краска	Пленкообразующее	Содержание ООС, %	Вязкость по ВЗ-4*, с, через				
			исходная	1 мес	3 мес	5 мес	10 мес
	ПСХ-Н	—	60	72	79	92	119
ХВ-53	ПСХ-С	—	80	120	136	189	290
	ПСХ-С	5	53	57	61	70	71
ХВ-5153	ПСХ-С + Э-40	5	24	24	27	27	27
		—	37	45	90	Гель	
5-19-71	Наирит НТ	1	11	14	14	16	18
		3	15	15	15	18	20

* Вязкость краски 5-19-71 дана по ВЗ-8.

обычная краска ХВ-53, изготовленная на низковязкой перхлорвиниловой смоле ПСХ-Н, через 10 мес. хранения увеличивает вязкость с 60 до 119 с, что является допустимым, потому что при разбавлении 5—6% растворителя она отвечает техническим требованиям. Краску ХВ-53 на средневязкой смоле (ПСХ-С) без стабилизатора выпускать нельзя, так как при хранении ее вязкость становится недопустимо большой. Однако, используя ООС, представляется возможным получить необрастающие краски, стабильные при хранении, как на ПСХ-С, так и на наирите НТ.

Лабораторные и стендовые испытания эффективности необрастающих красок, содержащих ООС (отдельные наиболее характерные результаты представлены в табл. 3), дали возможность установить следующие закономерности. Наиболее эффективными токсинами являются ТБТО и трибутилоловохлорид. Применение в необрастающих красках только одного ООС не обеспечивает длительного срока защитного действия (он ограничивается 6—8 мес.). Стендовыми испытаниями установлена эффективность введения ООС в необрастающие краски с медными ядами; при этом увеличивается надежность и более широкий спектр действия красок на различные виды обрастателей. Установлена целесообразность применения в необрастающих красках полимеров, содержащих оловоорганические группы, в частности политрибутилоловометакрилат, в качестве пленкообразующей основы в сочетании с обычными ингредиентами необрастающих красок. На основании проведенной работы Рижский лакокрасочный завод выпустит опытные партии необрастающих красок с применением бис-трибутилоловоокиси в 1974 году.

Таблица 3

Защитное действие некоторых оловоорганических соединений от морских обрастаний (стендовые испытания в Севастополе)

ООС	Другие токсины	Оценка (баллы) при эксплуатации в море через			
		4 мес	1 год	16 мес	2 года
Трибутилоловокаприлат (стеарат)	—	4	2		
»	Окись цинка, органический токсин	5	3		
Дибутилоловодималеннат (лауринат)	—	3—4	2		
»	Окись цинка, карбонат меди	5	5	3—4	
Тетрабутилолово	—	5	1		
»	Окись цинка, органические токсины	5	4—3	3	2
Бис-трибутилоловоокись (ТБТО)	—	5	4	4—3	2
»	Окись цинка, органические токсины	5	5	5—4	3
»	Органические токсины	5	5	—	4—5
Трибутилоловохлорид	—	5	4	3	
»	Окись цинка, органические токсины	5	5	4	3
Политрибутилоловометакрилат	—	5	5	5	5
»	Закись меди, мышьякорганический токсин	5	5	5	5
Без ООС (контроль)	Окись цинка, карбонат меди	5	3		
	Окись цинка, органические токсины	5	4—3		

ЛИТЕРАТУРА

1. Laurie, World Surface Coating Abstract, 1971, v. 44, p. 344.
2. Cooksley H. J., Parham D. N. Surface Coatings, 1962, v. 2, No 8, p. 280.
3. Bennet. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1966, v. 49, p. 928.
4. Nijesew E. B. Ind. della Vern., 1968, v. 22, No 43, p. 3.
5. Carr D. S. Chem. a. Ind., 1967, No 44, p. 1854.
6. Arhoid M. H., Clarke H. J. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1956, v. 39, p. 30.
7. Telang D. B. Paintindia, 1968, No 1.
8. Zedler P. E. Mater. Finishing, 1962, v. 60, No 12, p. 70.
9. Пат. ГДР 63829, 1968.
10. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений. Пер. с англ. Л., «Химия», 1970.
11. Evans C. E. Paint Technol., 1970, v. 34, No 8, p. 17.
12. Banfield T. A. Pigment and Resin Technol., 1972, v. 1, No 4, p. 33—37.
13. Пат. ЧССР 108505, 1963.
14. Evans C. E. Corros. Prev. and Control, 1971, No 1, p. 8.
15. Шестаковский Н. Ф. и др. ЖПХ, 1958, т. 31, с. 14—34.
16. Англ. пат. 1073254, 1967.
17. Англ. пат. 1073482, 1967.
18. Peet J. S. Pitture e Vernici, 1970, v. 46, No 6, p. 252.
19. Долгопольская М. А. и др. В кн.: Биология моря. Киев, «Наукова думка», 1970, вып. 18, с. 52—60.

УДК 678.026.37

Выбор типа нейтрализатора при электроосаждении резидрола

В. С. ЩЕГОЛЕВА, И. А. КРЫЛОВА, В. А. СПАСОВ, Л. В. ИВАНОВА, Р. В. ИСАКИНА

(НПО «Лакокраспокрытие»)

В качестве связующих лакокрасочных материалов для электроосаждения используются карбоксилсодержащие пленкообразователи, растворимость которых в воде обеспечивается нейтрализацией карбоксильных групп основаниями (органическими аминами или аммиаком). Имеются сведения [1—3], что тип нейтрализатора может влиять на процесс электроосаждения.

Цель излагаемой работы состояла в изучении влияния природы нейтрализатора на процесс электроосаждения резидрола (малеинизированного продукта взаимодействия дегидратированного касторового и льняного масел), являющегося пленкообразователем грунтовки ФЛ-093, и на свойства получающихся покрытий (Пк).

В качестве нейтрализаторов были выбраны вещества, приведенные в таблице.

Наименование	Молекулярный вес	Константы основности водного раствора
Триэтиламин (ТЭА)	101,2	$56,5\cdot10^{-5}$
Триэтаноламин (ТЭолА)	149,2	$120,0\cdot10^{-5}$
Аммиак	17	$1,7^{-5}$
Диэтилентриамин (ДЭТА)	103,16	Сильнощелочной

Исследовалось влияние типа нейтрализатора и его количества на вязкость, электропроводность и pH водной системы. При этом использовались методы потенциометрического и кондуктометрического титрования. Вязкость измерялась на реовискозиметре Геплера. В зависимости от степени нейтрализации определялась скорость электроосаждения резидрола в режиме постоянной плотности тока, масса Пк и величина электрического сопротивления анода по величине остаточного тока при электроосаждении в режиме постоянного напряжения.

Для выяснения химических превращений пленкообразователя использовался метод ИК спектроскопии. На спектрофотометре ИКС-14 снимались спектры отражения в области 800—4000 $см^{-1}$. Структура Пк изучалась методом электронной микроскопии на микроскопе УЭМВ-100Б с применением кислородного травления [4]. О структурно-механических свойствах электроосажденных пленок судили по изменению деформации сдвига между плоскопараллельными пластинами при постоянном напряжении [5].

Предварительным изучением физико-химических свойств систем резидрола, нейтрализованного указанными аминами, было установлено, что процесс нейтрализации во всех случаях протекает по-разному. Так, исследование вязкости систем показало, что растворение резидрола проходит через стадию студнеобразования; при определенном количестве амина наблюдается падение вязкости из-за некоторого сворачивания макромолекул [6, с. 58]. При этом студнеобразование, в зависимости от типа нейтрализатора, имеет место при различной степени нейтрализации и отличается прочностью структуры. Это, по-видимому, зависит от гидрофильности нейтрализатора (определяющей степень взаимодействия со средой) и от основности образующихся солей (основность влияет на величину заряда и число заряженных диссоциированных частиц). При нейтрализации системы ДЭТА наблюдается значительное выделение тепла, а студнеобразование происходит при степени нейтрализации, значительно большей (58%), чем в случае других нейтрализаторов; величина максимальной вязкости на порядок выше.

По мере повышения степени нейтрализации увеличиваются заряд и число заряженных частиц, что приводит к росту электропроводности. В ряду возрастания электропроводности систем исследуемые нейтрализаторы располагаются в следующем порядке: ДЭТА, ТЭА, ТЭолА, NH_3. Точка эквивалентности, определяемая по данным кондуктометрического титрования, в случае всех нейтрализаторов достигается раньше точки теоретической (100%-ной) нейтрализации и зависит от используемого нейтрализатора (данные за недостатком места не приводятся). Указанное явление, возможно, является следствием гидролиза образующихся солей.

С помощью потенциометрического титрования установлено, что при одинаковой степени нейтрализации наименьшей величиной pH обладает система, нейтрализованная ТЭА.

Из рис. 1 следует, что с увеличением степени нейтрализации происходит уменьшение скорости электроосаждения [7, 8] и рост индукционного периода, в течение которого Пк не образуется. Сни-

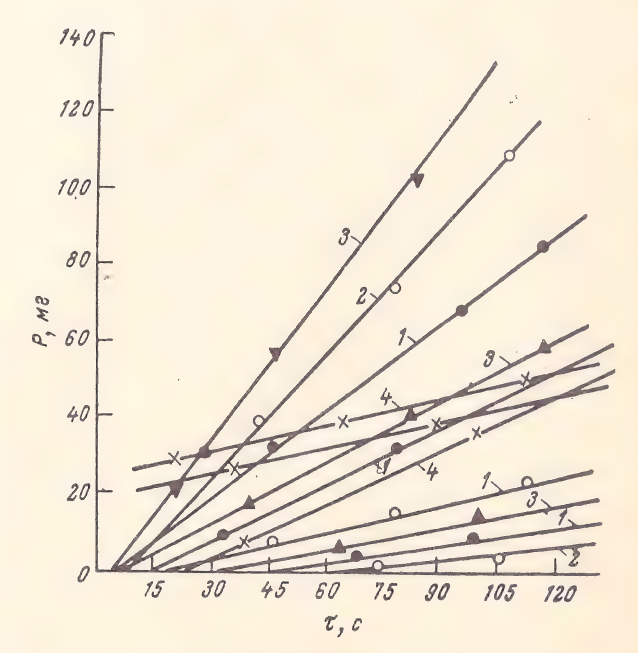


Рис. 1. Зависимость массы покрытий от времени электроосаждения из систем с различной степенью нейтрализации (I = const = 2,38 А/м²):
1 — ТЭА; 2 — ТЭолА; 3 — NH_3; 4 — ДЭТА.

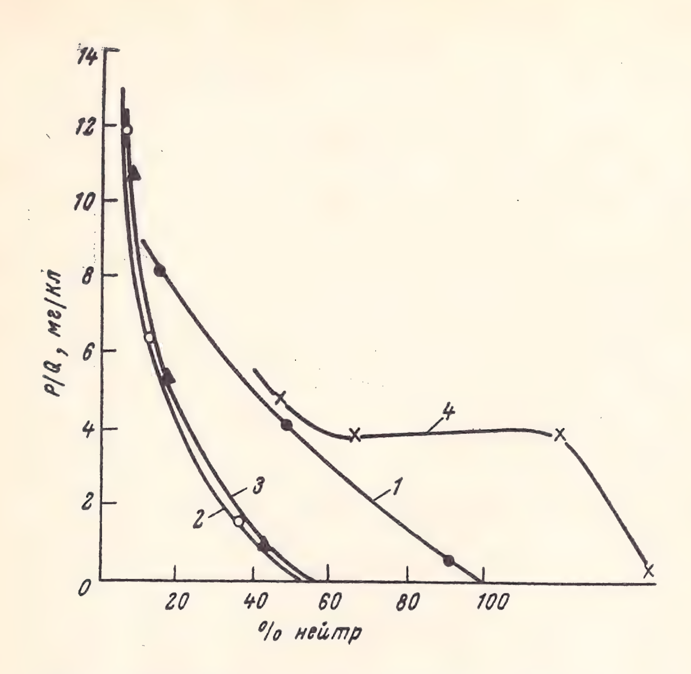


Рис. 2. Зависимость условного выхода по току от степени нейтрализации резидрола (*1—4* — см. рис. 1).

жение скорости электроосаждения, очевидно, связано с меньшими размерами осаждаемых частиц в результате диспергирования при увеличении степени нейтрализации [9]. При нейтрализации резидрола ДЭТА система ведет себя при электроосаждении по-другому: отсутствует индукционный период до степени нейтрализации 75%.

Результаты (рис. 2) показывают, что при нейтрализации резидрола аммиаком и триэтаноламином наблюдаются практически одинаковая величина условного выхода по току при всех степенях нейтрализации. Больший выход по току в случае введения ТЭА может быть связан с более низкой величиной pH системы. При нейтрализации ДЭТА в значительном интервале условный выход по току не зависит от степени нейтрализации.

Ниже представлены данные о величине электросопротивления анода и массе образующихся Пк при проведении электроосаждения в режиме постоянного напряжения ($U=120$ В) и степени нейтрализации 50% (площадь анода 0,0014 м²):

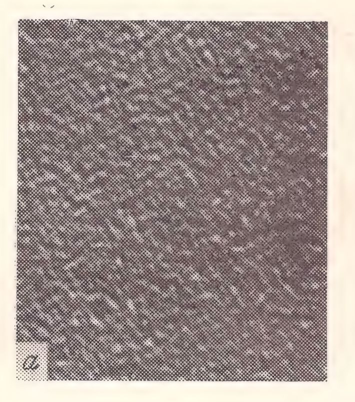
	Масса Пк, мг	R анода, Ом
ТЭА	56	48
ТЭолА	59	32
NH_3	58	27
ДЭТА	57	200

Из этих данных видно, что самое высокое сопротивление анода наблюдается в случае применения ДЭТА.

Изучение деформации сдвига электроосажденных осадков (график не приведен) показало, что система, нейтрализованная ДЭТА, имеет значительно бóльшую жесткость, чем другие. Такая повышенная жесткость является причиной высокого электросопротивления анода [10, 11].

Исходя из химического строения ДЭТА, аномального поведения системы в процессе нейтрализации и свойств образующихся Пк можно было предположить, что причиной этих особенностей является образование химических амидных связей резидрола с двумя первичными аминогруппами с последующей нейтрализацией вторичной аминогруппой оставшихся свободными карбоксильных групп. Данные ИК спектроскопии подтверждают это предположение. Спектры Пк, электроосажденных из систем с NH_3, ТЭА и ТЭолА, по химическому составу идентичны. В случае нейтрализации резидрола ДЭТА в спектре наблюдаются существенные отличия от предыдущих случаев — имеются полосы поглощения, отвечающие колебаниям атомов амидной группы; спектр сдвинут в низкочастотную область, что говорит о существовании сильной водородной связи. Наличие последней указывает на возможность конформационных превращений, связанных со сворачиванием молекул и процессами частичной глобуляции.

В хорошем согласии с рассмотренными результатами находятся данные электронномикроскопических исследований (рис. 3). Структура с ДЭТА (*а*) значительно отличается от трех других систем,



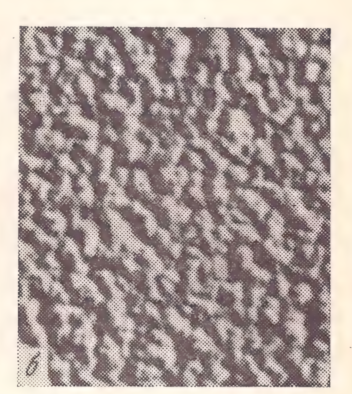


Рис. 3. Электронномикроскопическая структура покрытий, электроосажденных из ДЭТА (*а*) и ТЭолА (*б*); время травления 10 мин, увеличение × 30 000.

структура которых практически идентична (в качестве примера на рис. 3, *б* показана пленка ТЭолА).

Итак, при формировании Пк из глобулярных растворов (какими являются системы с ДЭТА) за счет поляризационной составляющей значительно возрастает общее сопротивление анода, что дает возможность проводить процесс электроосаждения при повышенном напряжении. В связи с этим ДЭТА рекомендуется как добавка в ванну электроосаждения, позволяющая увеличить рассеивающую способность ванны [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Blank W. I., Parekh J. I. Industrie—Lackier—Betrieb, 1972, Bd. 40, Nr 4, S. 142.
2. Saatweber D., Vollmert B. Angew. Makromol. Chem., 1969, v. 9, p. 644—652.
3. Kogers B. Sh. Canad. Paint Finishing, 1971, v. 45, No 2, p. 20—25.
4. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 336—337.

5. Иванова-Чумакова Л. В., Ребиндер П. И. ДАН СССР, 1951, т. 81, с. 239—240; Коллоид. ж., 1956, т. 81, с. 1540—1543.

6. Верхоланцев В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров. «Химия», 1968. 200 с.

7. Крылова И. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 3, с. 20—22.

8. Спасов В. А. и др. Коллоид. ж., 1973, т. 35, № 6, с. 1100—1103.

9. Ратников В. Н. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 4, с. 24—27.

10. Крылова И. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 4, с. 39—41.

11. Крылова И. А. и др. В кн.: Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий. М., НИИТЭХИМ, 1972, вып. I, с. 3—6.

12. Спасов В. А., Крылова И. А., Гисин П. Г. В кн.: Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий. М., НИИТЭХИМ, 1972, вып. 2, с. 15—20.

УДК 667.6:678.643'62'5+547.495.1

Эпоксидно-уретановые покрытия с повышенными защитно-диффузионными свойствами

Ф. М. СМЕХОВ, С. В. ЯКУБОВИЧ, А. Т. САНЖАРОВСКИЙ
(ГИПИ ЛКП, ИФХ АН СССР)

Эпоксидно-уретановые лакокрасочные материалы находят все большее применение; однако зависимость свойств покрытий (Пк) этими материалами от химического строения пленкообразующего изучена недостаточно.

В излагаемой работе исследовалось влияние строения диизоцианатного отвердителя на защитно-диффузионные свойства лаковых Пк, получаемых на основе эпоксидных смол разного мол. веса. При этом использовали не только традиционные для данных Пк диановые эпоксидные смолы с мол. весами 1000—3000, но и высокомолекулярные диановые полигидроксиэфиры ($\overline{M}$ 20 000—50 000), образующие с указанными смолами единый гомологический ряд [1, 2].

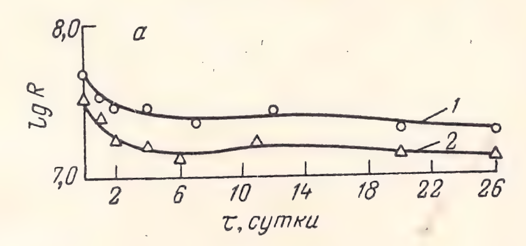
Средние молекулярные веса исходных смол определяли эбуллиоскопическим и вискозиметрическим методами. Отверждение проводили при 120 °C с помощью диизоцианатов (1,6-гексаметилендиизоцианат — ГМДИ; 2,4-толуилендиизоцианат — ТДИ; 4,4'-дифенилметандиизоцианат — ДФМДИ; дигликоль — уретан — ДГУ). Соотношение реакционноспособных OH- и NCO-групп было близко к эквимолекулярному. Оптимальное время отверждения (2 ч) было выбрано с помощью ИК спектроскопии.

При использовании менее реакционноспособного алифатического ГМДИ катализатором служил октоат цинка, который вводился в количестве 0,3% от массы сухой смолы. Содержание изоцианатных групп контролировали по методу «аминного эквивалента» [3, с. 38] перед употреблением отвердителей. Лаки наносили из циклогексаноновых растворов наливом на пластинки из кузовной стали; толщина 1 слоя 40—45 мкм.

Защитно-диффузионные свойства Пк оценивались путем определения сопротивления R и емкости C системы металл — пленка — электролит. Первый показатель может служить критерием проницаемости пленки для воды и ионов электролита, а второй — ее сорбционной способности (набухания)* [4, 5]. Измерение при параллельной схеме замещения R_x и C_x образца проводили в интервале частот 0,4—20,0 кГц. В качестве электролита использовали 3%-ный раствор безводного сульфата натрия.

* В дальнейшем для простоты R и C данной системы будем называть сопротивлением и емкостью Пк.

Из рис. 1 видно, что Пк характеризуются высоким сопротивлением. Некоторое уменьшение R через 3—4 сут испытания, очевидно, связано с проникновением в пленку полярных молекул воды*.



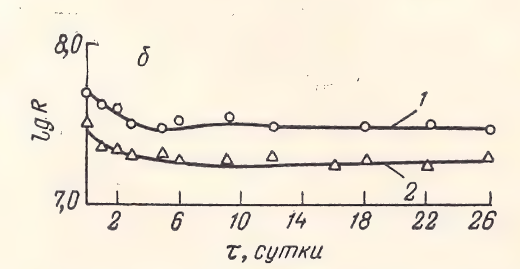


Рис. 1. Кинетика изменения сопротивления покрытий на основе смолы Э-49 в зависимости от примененного отвердителя (частота 400 Гц):
а) 1 — ТДИ; 2 — ДГУ; б) 1 — ГМДИ; 2 — ДФМДИ.

В то же время изменение R за полное время испытаний (>600 ч) происходит практически в пределах одного порядка. Это свидетельствует о том, что данные пленки создают высокий диффузионный барьер, препятствующий проникновению к металлу ионов Na^+ и SO_4^{2-}. Рядом исследователей установлено [4, 7, 8], что заметная диффузия ионов вызывает снижение R на несколько порядков. Таким

* Известно, что через лакокрасочную пленку селективная диффузия ионов протекает со скоростью примерно на 3 порядка меньшей, чем скорость диффузии молекул воды [6].

образом, отмеченное уменьшение R в основном обусловлено водопроницаемостью Пк.

Рис. 1 также показывает, что величина R зависит от строения сшивающего агента: в случае ДГУ и ДФМДИ сопротивление ниже. При исследовании диэлектрических свойств тех же Пк обнаружено [9], что в первом случае мостики между молекулами эпоксидной смолы более полярны, во втором — более жестки. Повышение полярности и снижение плотности упаковки пространственно структурированных молекул, вероятно, способствует росту водопроницаемости Пк.

Как видно из рис. 2, с ростом мол. веса исходной смолы R снижается, что, по-видимому, также связано с увеличением проницаемости пленок для воды. Однако это изменение не носит резкого характера. Вместе с тем, для всех систем уменьшение величины R в процессе испытаний происходит в пределах одного порядка. Подобные зависимости при изменении мол. веса исходной смолы наблюдаются и для Пк, отвержденных другими диизоцианатами.

Таблица 1

Отвердитель	Частота, Гц	R, кОм		C, пФ	
		начальное	конечное	начальная	конечная
ТДИ	400	$4,47\cdot10^7$	$2,2\cdot10^7$	900	1102
	10000	$1,6\cdot10^6$	$2,5\cdot10^5$	902	1100
	20000	$5,0\cdot10^5$	$1,0\cdot10^5$	900	1103
ДГУ	400	$4,27\cdot10^7$	$2,13\cdot10^7$	1240	1390
	10000	$2,0\cdot10^6$	$5,5\cdot10^5$	1241	1387
	20000	$1,35\cdot10^6$	$1,8\cdot10^5$	1241	1390

В табл. 1 приведены данные о частотной зависимости R и C покрытий на основе смолы Э-49 (мол. вес 2800), отвержденной ТДИ и ДГУ. Данные таблицы говорят о том, что с ростом частоты ω переменного электрического поля R уменьшается, а C остается постоянной. Специальные исследования [5, 10] показали, что подобное изменение R характерно для высококачественных Пк с хорошими защитными свойствами. В этом случае величина R определяется только электроизоляционными свойствами данного полимерного диэлектрика и обратно пропорциональна произведению $C\,\mathrm{tg}\delta\cdot\omega$.

Для многих полимеров, в том числе и эпоксидных [11, 12], в интервале звуковых частот при комнатной температуре наблюдается рост величины $\mathrm{tg}\,\delta$ с частотой. Поскольку обнаружено, что C покрытий не зависит от частоты, величина R закономерно снижается при увеличении ω. Порядок величины емкости свидетельствует о том, что исследуемые Пк слабо адсорбируют воду. В противном случае, т. е. при значительном набухании, величина C на 2—3 порядка выше и уменьшается с ростом частоты [10]. Для пористых набухающих Пк величина R определяется главным образом сопротивлением электролита в порах, которое на 8—9 порядков ниже, чем у полимеров.

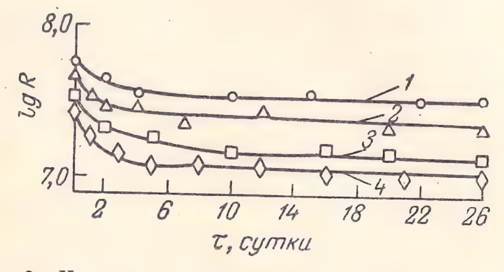


Рис. 2. Кинетика изменения сопротивления покрытий на основе смол разных мол. весов, отвержденных ТДИ: 1 — М=1000; 2 — 2800; 3 — 21000; 4 — 50000.

В табл. 1 показана также зависимость R и C после 600 ч контакта Пк с электролитом. Небольшое изменение наклона частотной зависимости и уменьшение абсолютной величины R, как и слабый рост C, очевидно, обусловлен некоторым набуханием. Аналогичный характер частотной зависимости R и C наблюдается для Пк, отвержденных другими изоцианатами.

Влияние мол. веса исходной смолы на частотную зависимость R и C (отвердитель ДГУ) иллюстрируется данными табл. 2. С ростом мол. веса смолы

Таблица 2

$\overline{M}$ исходной смолы	Частота Гц	R, Ом		C, пФ	
		начальное	конечное	начальная	конечная
1000	400	$5,0\cdot10^7$	$3,3\cdot10^7$	740	830
	10000	$5,0\cdot10^6$	$6,8\cdot10^5$	739	830
	20000	$1,7\cdot10^6$	$2,3\cdot10^5$	742	832
2800	400	$4,27\cdot10^7$	$2,13\cdot10^7$	1240	1390
	10000	$2,0\cdot10^6$	$5,5\cdot10^5$	1241	1387
	20000	$1,35\cdot10^6$	$1,8\cdot10^5$	1241	1390
21000	400	$3,3\cdot10^7$	$1,6\cdot10^7$	1680	1950
	10000	$1,7\cdot10^6$	$4,1\cdot10^5$	1680	1954
	20000	$1,0\cdot10^6$	$1,5\cdot10^5$	1683	1952
50000	400	$2,7\cdot10^7$	$1,26\cdot10^7$	2130	2430
	10000	$1,3\cdot10^6$	$1,6\cdot10^5$	2130	2437
	20000	$7,8\cdot10^5$	$1,3\cdot10^5$	2131	2437

происходит систематическое уменьшение R и увеличение C, что, вероятно, связано с ростом водопроницаемости пленок. Однако при всех значениях M величина C не зависит от ω. Это вновь свидетельствует о достаточно высоких защитно-диффузионных свойствах исследуемых Пк.

Данные ИК спектроскопии и экстракции показали, что при отверждении смол разного мол. веса достигается примерно одинаковая степень сшивания. Тем не менее с ростом M исходной смолы количество свободных непрореагировавших ОН-групп, по-видимому, увеличивается [13]. Это может привести к увеличению водопроницаемости и водопоглощения Пк. Вместе с тем, систематическое снижение адгезии таких Пк к стали [14] также может способствовать росту их водопроницаемости.

При осмотре образцов по завершении испытания обнаружено, что после длительного контакта с электролитом пленки не отслаиваются и сохраняют прозрачность, а на поверхности металла имеются лишь отдельные мелкие точки коррозии (под пленками на основе высокомолекулярных смол таких точек больше).

Таким образом, установлено, что изменение строения изоцианатного отвердителя и мол. веса

исходной эпоксидной смолы оказывает влияние на защитно-диффузионные свойства покрытий.

Среднемолекулярные эпоксидные смолы Э-49, Э-05, выпускаемые промышленностью, отверждаются, как правило, ТДИ (продукт 102Т) и ДГУ. Как показала проведенная работа, наиболее высокие защитно-диффузионные свойства наблюдаются у покрытий этими смолами при отверждении их ГМДИ (продукт 102Г, так же выпускаемый промышленностью).

Такая рецептура рекомендована ряду потребителей, использующих указанные выше смолы.

* * *

Авторы приносят благодарность Л. В. Ницбергу, на установке которого проводилось данное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sommerville G. Paint Varn. Prod., 1962, v. 52, No 12, p. 24.
2. Непомнящий А. И. и др. В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе, ЛДНТП, 1969, ч. I, с. 9.
3. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. М., «Химия», 1968. 470 с.
4. Ницберг Л. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 35—43.
5. Розенфельд И. Л., Бурьяненко В. Н., Жигалова К. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 3. с. 62—65.
6. Kittelberger W. W., Elm A. C. Ind. Eng., 1952, v. 44, p. 326.
7. Mayne J. E. O. Offic. Digest, 1952, v. 24, p. 127. Corros. Techn. 1954, v. 1, p. 286. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1957, v. 40, p. 183.
8. Смехов Ф. М. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 4, с. 41—44.
9. Смехов Ф. М., Санжаровский А. Т., Якубович С. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 5, с. 37—42.
10. Розенфельд И. Л., Бурьяненко В. Н., Жигалова К. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 5, с. 52—56.
11. Добрер Е. К. Вестник электропром., 1962, № 12, с. 16.
12. Бляхман Е. М., Борисова Т. И., Левицкая Ц. И. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 2297.
13. Берлин А. А. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12Б, с. 842.
14. Смехов Ф. М., Санжаровский А. Т., Якубович С. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 50—54.

УДК 667.6:677.044 333.1

Применение антистатических бесцветных лаков для пластмасс

В. М. ДЯКИН, Л. В. ШИРЯЕВА, Ш. Л. ЛЕЛЬЧУК
(НПО «Пластполимер», Ленинград)

Эффективным средством борьбы с электризуемостью изделий из пластмасс может служить покрытие (Пк) антистатическим лаком с повышенной электропроводностью. Известны различные виды антистатических лаков — с электропроводящим наполнителем [1, с. 179—196], с антистатической добавкой [2], на основе электропроводящего связующего, например полиэлектролита [3].

Антистатические эмали ХС-928 (ТУ 6-10-1180—71) и АК-562 (ВТУ № 1922—65), разработанные в ГИПИ ЛКП, могут применяться для экранирования приборов и помещений от электрических помех и статического электричества; покрытия ими, естественно, непрозрачны. В ряде же производств (электро- и радиотехнике, приборостроении и др.) необходимы **бесцветные** прозрачные антистатические Пк.

Вопросы получения и применения таких лаков мало изучены и недостаточно освещены в литературе. Известно [4, с. 445—460], что антистатические добавки в виде поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются эффективным средством для снижения электризуемости полимеров. Поэтому представлялось интересным изучить возможность применения промышленных бесцветных лаков с добавками ПАВ для получения антистатических прозрачных Пк на изделиях из пластмасс.

Для исследований были взяты бесцветные лаки АК-113 (ТУ 6-10-1296—72), АС-82 (ТУ 6-10-1169—71) и цапон-951 (ГОСТ 5236—50). Однако, как было показано в работе [5], лакокрасочные Пк могут воздействовать на поверхность пластика. Действительно, нами установлено, что перечисленные выше лаки растворяют подложки из полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА), так что теряется прозрачность органических стекол из этих материалов. В связи с этим был произведен подбор разбавителей, инертных к полимерной подложке. Как и следовало ожидать [6], хорошие результаты были получены с алифатическими углеводородами и спиртами.

Чтобы определить количество разбавителя, которое может быть введено в лак, не вызывая высаждения полимерного связующего, по ГОСТ 4005—48 были найдены числа коагуляции лаков разбавителями. В табл. 1 приведены значения чисел коагуляции для лаков в чистом виде и с добавками того полимера (ПММА), на поверхности которого предполагалось осаждение лаков. Эти данные свидетельствуют о том, что в лаки может быть добавлено

Таблица 1

Состав лака	Числа коагуляции при добавлении разбавителя, %				
	этанола	н-пропанола	н-бутанола	н-гексана	бензина экстракционного
АК-113	95	64	70	50	94
АК-113 + 0,5% ПММА	90	56	68	28	81
АК-113 + 1,0% ПММА	89	40	32	24	76
АК-113 + 2,5% ПММА	85	31	16	15	40
АС-82	>400	>900	>900	125	162
АС-82 + 0,5% ПММА	196	134	122	33	56
АС-82 + 1,0 ПММА	185	132	118	28	42
АС-82 + 2,5% ПММА	160	120	100	18	27

Примечание. Аналогичные результаты получены для лака цапон-951.

определенное количество разбавителя, которое не вызывает еще коагуляции лака, но уже настолько снижает растворимость в нем других полимеров (например, ПММА), что взаимодействия лака с поверхностью изделия из пластмассы практически не наблюдается.

При выборе разбавителя необходимо было учитывать и влияние его на качество Пк. Так, разбавитель с большой скоростью испарения способствует образованию Пк с менее упорядоченной структурой, что улучшает диффузию антистатика на поверхность. Поэтому лучшие результаты (удельное поверхностное электрическое сопротивление $\rho_S = 3 \cdot 10^4$ МОм) были получены при использовании в качестве разбавителя *н*-гексана.

Антистатическая добавка — ПАВ вводилась в смесь лака с 50 вес. % *н*-гексана и растворялась в ней при перемешивании в течение 30 мин (нерастворимые в лаках ПАВ, образующие мутные Пк, не исследовались). Полученным лаком покрывались диски из ПММА диаметром 50 мм (толщина Пк около 10 мкм), которые после сушки «от пыли» помещались на 3 ч в гигрокамеру типа ПО-34м с температурой 20±2 °С и относительной влажностью 65±3%. Затем по ГОСТ 6433—65 определялись ρ_S покрытий (табл. 2), так как по величине ρ_S можно оценивать действие антистатиков [4].

Таблица 2

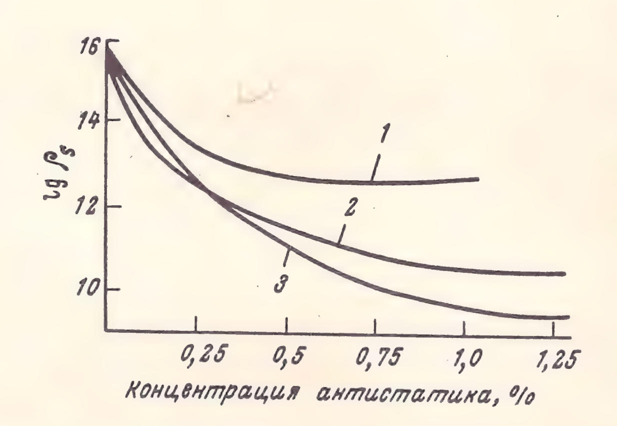
Антистатик ПАВ	ρ_S покрытия через 24 ч, МОм		
	АК-113	АС-82	Цапон-951
Катионактивные			
Выравниватель А	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$
Алкамон ОС-2	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
Алкамон ДС	$3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$
Алкамон ГН	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^5$
Анионактивные			
Алкилсульфат	Не совмещается		$1 \cdot 10^9$
Стеариновая кислота	Не совмещается		$2 \cdot 10^9$
Неионогенные			
Оксанол ЦС-17	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^8$
Оксамин С-2	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$
Вещество ОП-10	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
Без антистатика	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$

Примечание. Все лаки содержали 50 вес. % *н*-гексана и 0,5% ПАВ.

Из табл. 2 очевидна избирательность эффективности ПАВ как антистатиков. В рассмотренных случаях эффективными оказались катионактивные ПАВ относительно небольшого молекулярного веса (300—500). Неионогенные и анионактивные ПАВ (последние мало растворимы в лаках), а также катионактивные ПАВ значительного мол. веса не создавали требуемого антистатического эффекта.

Антистатический эффект покрытия лаком, содержащим ПАВ, проявляется не сразу, а спустя некоторое время, необходимое для диффузии антистатика на поверхность и формирования слоя с повышенной электропроводностью. Экспериментально установлено (график не приводится), что необходимое значение ρ_S ($<10^6$ МОм) достигается приблизительно через 15—20 ч. В дальнейшем происходит насыщение поверхностного слоя ПАВ, значение ρ_S несколько снижается (примерно на один порядок) и через 60—70 ч стабилизируется.

Для выяснения влияния концентрации ПАВ на проявление антистатического эффекта были приготовлены растворы лаков с различным содержанием алкамона ДС и определены значение ρ_S. Из рисунка видно, что оптимальным количеством антистатика следует считать 5—10% от количества связующего, т. е. 0,5—1% от массы лака (поскольку в этих лаках содержание сухого остатка составляет



Зависимость удельного поверхностного электрического сопротивления покрытий от концентрации антистатика:
1 — цапон-951; *2* — АК-113; *3* — АС-82.

около 10%). Такое количество ПАВ не оказывает отрицательного влияния на качество Пк.

При удалении (например, при смывании) антистатика с поверхности Пк величина ρ_S значительно возрастает, но через некоторое время (6—9 ч) восстанавливается до требуемой величины за счет диффузии («подпитки») антистатика из внутренних слоев пленки. Такая «подпитка» облегчается наличием пластификатора или не слишком плотной структурой Пк. Нами установлено, что антистатические Пк на основе исследованных лаков с добавкой 0,5% алкамона ДС обладают способностью многократно (до 15 раз) восстанавливать антистатические свойства.

На основе проделанной работы для получения антистатических бесцветных покрытий на изделиях

из пластмасс рекомендованы следующие составы антистатических лаков (г):

Лак АСЛ-113

Лак АК-113	500
Алкамон ГН или ДС	6
н-Гексан	250
или	
Петролейный эфир	400

Лак АСЛ-82

Лак АС-82	500
Алкамон ГН или ДС	6
н-Гексан	450

Лак цапон-АС

Лак цапон-951	500
Алкамон ГН или ДС	6
Спирт этиловый	400

Время введения антистатической добавки не регламентируется, поскольку свойства лака с добавкой не изменяются в течение длительного времени.

Лаки нашли применение для покрытия поверхности пластмассовых корпусов, крышек, смотровых стекол измерительных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. и др. Электропроводящие полимерные материалы. М., «Химия», 1968. 247 с.
2. Пат. ЧССР 88261, 1959; пат. США 2891878, 1959.
3. Царский Л. М. Авт. свид. 219170. «Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1968, № 18, с. 91.
4. Справочник по пластическим массам. Т. 2. Под ред. М. И. Гарбара и др. М., «Химия», 1969. 517 с.
5. Иошпе М. Л. В кн.: Лакокрасочные покрытия. М., «Химия», 1970, с. 94.
6. Caldo G. Materie plastiche, 1956, No 2, p. 92.

УДК 667.6:678.643'42'5

Покрытия с высокими защитными свойствами на основе этинолево-эпоксидной композиции

В. Н. ОВЧИЯН, Н. П. АБАЛЯН, М. А. МИРЗОЯН
(НИИ полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировокан)

Эпоксидные смолы дороги, поэтому перспективно использование их модификаций с другими дешевыми материалами, которые могут являться отвердителями эпоксидных смол. Известно [1, с. 18], что лак этиноль обладает, наряду с низкой стоимостью и доступностью, также рядом других ценных качеств: высокой стойкостью к кислотам, щелочам, солям и многим агрессивным газам. Однако этинолевые покрытия (Пк) имеют низкую атмосферостойкость, плохую адгезию к металлам и отличаются большой хрупкостью.

Целью излагаемой работы являлось изучение свойств композиций из этинолевого и эпоксидного лаков и установление возможности их применения в качестве химически стойких Пк в ряде коррозионных сред.

Для получения этинолево-эпоксидных композиций были использованы лаки этиноль и эпоксидный вязкостью 17 с по ВЗ-4. Состав эпоксидного лака: смола ЭД-20 100 г, ксилол 36 мл, ацетон 17 мл, дибутилфталат 10 мл.

Совмещение двух лаков при их различных соотношениях показало, что достаточно быстрое высыхание этинолево-эпоксидных Пк, сравнимое по времени высыхания с Пк из чистого этиноля, наблюдается при содержании не менее 75 об. % (70 вес. %) этинолевого лака в расчете на пленообразующие. Жизнеспособность таких композиций превышает 2 мес.

О высыхании пленок и переходе в необратимое состояние судили по твердости (определялась на маятниковом приборе МЭ-3) и растворимости в органических растворителях. Стоимость этинолево-эпоксидных композиций составляет примерно 30% стоимости эпоксидных покрытий.

Как видно из табл. 1, этинолево-эпоксидные композиции обладают достаточно высокой твердостью, незначительно уступая в этом Пк из лака этиноль. Время достижения предельной твердости при воздушной сушке для всех Пк примерно одинаково — 13 сут. Термообработка при 50 и 100 °С обеспечивает быстрое высыхание покрытия.

Таблица 1

Твердость этинолево-эпоксидных покрытий при воздушной и высокотемпературной сушке

Объемное соотношение лаков этиноль: эпоксидный	Воздушная сушка (18—20 °С, 13 сут)	Горячая сушка*	
		50 °С, 30 ч	100 °С, 2,5 ч
3:1	0,67	0,62	0,69
3,5:1	0,70	0,68	0,73
4:1	0,74	0,72	0,76
Этинолевый лак	0,76	0,76	0,78

* Предварительно покрытия подсушивались на воздухе 1 сут.

Изучалась также растворимость лакокрасочной пленки на различных стадиях ее высыхания. При количественной оценке растворимости за основу была принята одна из существующих для этой це-

ли методик [2, с. 13]. Эксперименты показали, что переход в необратимое состояние, определяемое по растворимости, полностью завершается при тех же режимах сушки, при которых Пк приобретает наибольшую твердость (см. табл. 1).

Результаты определения таких физико-механических показателей Пк, как прочность при изгибе и ударе после воздушной сушки, приведены в табл. 2, из которой видно, что этинолево-эпоксидные Пк превосходят чисто этинолевые.

Таблица 2

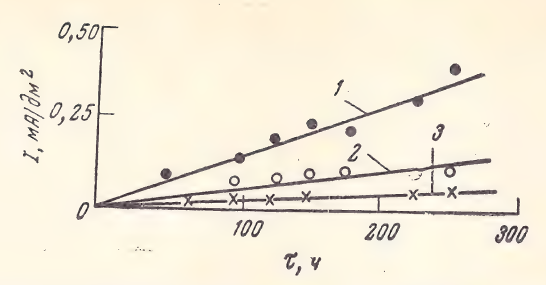
Объемное соотношение лаков этиноль: эпоксидный	Прочность при изгибе по ШГ, мм	Прочность при ударе на приборе У-IA, кгс·см
3:1	3	10
3,5:1	3	10
4:1	3	10
Этинолевый лак	10	5

Для суждения о применимости этинолево-эпоксидных композиций в антикоррозионных Пк была изучена их химическая стойкость. В качестве агрессивных сред были выбраны 12%-ный раствор хлористого бария, 15%-ный раствор азотной кислоты и 30%-ный раствор перекиси водорода. Раствор $BaCl_2$ был выбран потому, что эта среда считается одной из коррозионно-активных сред, в которой нестойки даже высоколегированные нержавеющие стали. Кроме того, ионы хлора обладают высокой проникающей способностью по отношению ко многим лакокрасочным пленкам. Остальные среды представляли интерес ввиду того, что покрытия из чистого этиноля в них разрушаются [3, с. 15].

Для испытания на химическую стойкость были составлены этинолево-эпоксидные композиции в соотношении 4 : 1 (по объему) с добавкой в качестве пигмента 35% железного сурика и окиси хрома. Покрытия наносились в 3 слоя (первый с пигментом, остальные без пигмента) на стальные образцы двух видов: цилиндры диаметром 13 мм и высотой 100 мм и плоские пластины размерами 50×30×3 мм. Стойкость Пк оценивалась по электропроницаемости, изменению массы, а также по внешнему виду. О стойкости на основании электропроницаемости судили по силе тока, протекающего между двумя образцами с покрытиями при их поляризации в соответствующем электролите до величины 1,4 В.

Установлено, что Пк, погруженные в растворы $BaCl_2$ в течение 8 мес, в HNO_3 5 мес и в H_2O_2 1,5 мес, не изменились как по внешнему виду, так и по массе и электропроницаемости, которая для всех Пк в конце срока испытания равнялась нулю.

Кроме того, противокоррозионные свойства и механизм защиты этинолево-эпоксидных Пк были изучены при помощи моделей микрокоррозионных элементов Fe—Fe [4, 5]. Стойкость Пк оценивалась по плотности поляризующих токов, расходуемых на смещение потенциалов электродов моде-



Изменение поляризуемости железа под покрытием в моделях микропары при соотношении этиноль : эпоксилак в композициях:
1 — 10 : 1; *2* — 3 : 1; *3* — то же + окись хрома.

ли до 300 мВ. Пакеты микроэлементов с однослойными Пк из этинолево-эпоксидных композиций с соотношением компонентов 10 : 1, 3 : 1 и 3 : 1 с пигментом испытывались при 37 °C во влажной атмосфере, содержащей 2% SO_2.

Указанные испытания (см. рисунок) показали, что стойкость Пк заметно возрастает по мере увеличения содержания эпоксидной смолы. При добавлении пигмента (40 г окиси хрома на 100 мл лака) защитные свойства улучшаются в еще большей степени.

Представляло интерес выяснить, за счет какого фактора вызывается торможение коррозионных процессов при наличии на поверхности металла пленки этинолево-эпоксидной композиции. Расчет доли поляризации при коррозии железа в моделях микропар под покрытием показал, что с переходом к Пк в порядке обозначения их на рисунке наблюдается заметный рост доли поляризационного фактора (в первый период испытания). Это свидетельствует о том, что защитное действие этинолевого покрытия связано преимущественно с изоляцией поверхности металла от агрессивной среды. С увеличением содержания эпоксидной смолы защитное действие все больше определяется не омическим сопротивлением системы, а поляризацией, т. е. взаимодействием лакокрасочной пленки с поверхностью металла. С введением в Пк пассивирующего пигмента доля влияния поляризации на торможение коррозии возрастает.

Опытно-промышленное испытание разработанной композиции проводилась на Ереванском заводе «Поливинилацетат». Свойства покрытия, нанесенного на внешнюю поверхность ацетилятора, после 18 мес эксплуатации не претерпели изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгопольский И. М. и др. Лак этиноль. М., Госхимиздат, 1963, 67 с.
2. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокополимерных материалов. М., Госхимиздат, 1962. 228 с.
3. Искра Е. В., Этинолевые краски. Л., Судпромгиз, 1960. 70 с.
4. Овчиян В. Н., Абалян Н. П., Мирзоян М. А. «Промышленность Армении», 1967, № 3, с. 23—24.
5. Аллахвердиев Г. А., Абалян Н. П., Овчиян В. Н. «За технический прогресс», 1967, № 12, с. 29—32.

УДК 621.795.3:667.636.42

Определение защитных свойств покрытия по дереву лаком МЧ-52 по изменению декоративных свойств

Г. Т. ЛУТОШКИНА

(Уральский лесотехнический институт)

Оценка защитных и декоративных свойств лакокрасочных покрытий (Пк) на всех подложках производится визуально в соответствии с ГОСТ 6992—68 [1]по двум балльным системам. По нашему мнению, этот ГОСТ приемлем для определения на металлических подложках, а для деревянных подложек он непригоден. Главной задачей защиты деревянных подложек лакокрасочными покрытиями является предохранение подложки от влагонабухания (которое влечет растрескивание пленки). В естественных условиях эксплуатации трудно следить за защитными свойствами Пк, в то время как изменения декоративных свойств легко фиксируются органолептически и с помощью несложных приборов.

Нами предлагается оценку **защитных** свойств лакокрасочных Пк при старении на древесных подложках производить по относительным величинам изменения водопоглощения и разбухания подложек, а **декоративные** свойства определять в соответствии с ГОСТ 6992—68.

По предлагаемому методу исследовалась долговечность Пк при искусственном старении в аппарате ИП-1-3 на ряде плитных древесных материалов, в том числе на новом древесном материале — лигно-углеводных древесных пластиках (ЛУДП), в результате чего удалось установить ряд важных для практических целей зависимостей.

Для проведения исследований образцы размером 144×50×10 мм, покрытые лаком МЧ-52 по ранее разработанной технологии [2], с торцами, защищенными лаком МЧ-52, вставлялись в касеты аппарата ИП-1-3. Облучение лампами проводилось непрерывно, через каждые 57 мин образцы орошали водой в течение 3 мин. Температура в камере поддерживалась 45 °С, относительная влажность воздуха 85%. Цикл обработки состоял из попеременного выдерживания в камере и комнатных условиях по 24 ч. Для определения характера разрушения образцы после каждого цикла фотографировались.

Изменение блеска фиксировалось с помощью блескомеров Р-4 и ФБ-2. Разрушения замерялись с помощью сетки, нанесенной на оргстекло, и выражались в % к общей площади образца.

В результате 10 циклов испытаний были получены данные по изменению защитных и декоративных свойств Пк на ряде плитных материалов [3]. Для выяснения взаимосвязи изменения декоративных и защитных свойств мы использовали не абсолютные значения оценки в баллах (для декоративных свойств) и в процентах (для защитных свойств), а относительные $K_д$ и $K_з$, полученные из простых соотношений [4]:

$$K = \frac{K_\tau - K_0}{K_0}$$

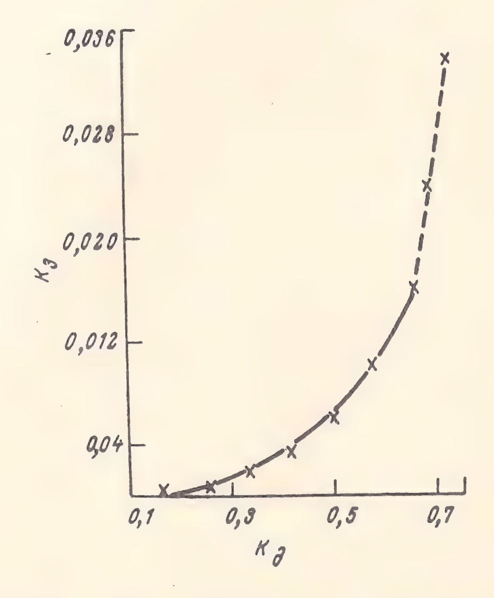
где K — коэффициент относительного изменения декоративных или защитных свойств Пк; K_0 — оценка начального состояния Пк (%); K_τ — оценка состояния Пк в момент осмотра.

Результаты приведены в таблице, анализ которой показывает, что за первые три цикла изменяются только декоративные свойства; защитная способность с 4 по 6 циклы изменяется монотонно и пропорционально декоративным свойствам, а с 7 цикла резко падает.

Зависимость изменения защитных и декоративных свойств выражается уравнением $K_з = 0{,}903 K_д^{3,28}$.

Согласно полученному уравнению и по экспериментальным точкам построен график зависимости изменения защитных свойств от изменения декоративных (см. рисунок), из которого видно, что можно допустить изменение декоративных свойств только до состояния, соответствующего $К_д = 0{,}66$, т. е.

Количество прошедших циклов в ИП-1-3	Изменение защитных и декоративных свойств Пк		Относительное изменение состояния Пк	
	Потеря блеска, %	Влагопоглощение, %	$К_д$	$K_з$
1	16	4,25	0,16	0
2	25	4,28	0,25	0,007
3	33	4,32	0,33	0,0159
4	41	4,39	0,41	0,032
5	50	4,52	0,5	0,063
6	58	4,69	0,58	0,1032
7	66	4,88	0,66	0,149
8	84	4,97	0,7	0,17
9	92	5,27	0,7	0,24
10	98	5,69	0,75	0,34



Взаимосвязь между относительными изменениями защитных и декоративных свойств покрытия лаком МЧ-52 на ЛУДП.

потеря блеска должна быть не выше 70%. При большем изменении декоративных свойств защитная способность резко уменьшается и необходимо восстановить покрытие.

Установленная аналитическая зависимость между относительным изменением защитных и декоративных свойств покрытия с лаком МЧ-52 с достаточной для практики точностью позволяет определять момент ремонтной лакировки.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 6992—68. Материалы лакокрасочные. Методы определения устойчивости покрытия в атмосферных условиях.
2. Лутошкина Г. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 6, с. 35—37.
3. Лутошкина Г. Т. В кн.: Научные труды Уральского лесотехнического ин-та. Древесные плиты и пластики. Свердловск, 1973, вып. 30, с. 155—164.
4. Адлерберг М. М., Карякина М. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 6, с. 29—32.

УДК 667.6:678.643'42'5:«401.7»

Зависимость срока службы лакокрасочных покрытий в агрессивных газах от толщины

(Краткое сообщение)

Е. П. ЦИНГАРЕЛЛИ, М. Л. ОРЖАХОВСКИЙ, Г. А. НАГОРНЯКОВА, И. Я. КЛИНОВ

(ВНИИВЭ, Донецк; ВНИИСтандартэлектро, Москва; МИХМ)

Зависимость срока службы покрытий (Пк) от их толщины исследовалась ускоренным методом [1] при повышенных концентрациях агрессивных газов. Материалы наносили окунанием на пластины из тонколистовой углеродистой стали. Перед испытаниями была определена критическая толщина Пк по известной методике [2]. Установлено, что для эпоксидных лаков она составляет примерно 20 мкм, для эмали ЭП-525 35 мкм, для глифталевых эмалей 30 мкм. Нами изучались Пк, потеря эксплуатационных свойств которых происходит вследствие подпленочной коррозии из-за химического разрушения пленки покрытия.

Как было показано [3], в случае химически стойкого Пк и разрушения вследствие подпленочной коррозии, срок службы t определяется тремя компонентами:

$$t = t_п + t_з + t_к$$

где $t_п$ — время проникновения агрессивной среды через Пк до подложки; $t_з$ — время задержки начала коррозии; $t_к$ — время от начала коррозии до момента разрушения Пк.

В этом уравнении первый член пропорционален квадрату толщины, два последующих — толщине. При экспериментальном определении долговечности большинства лакокрасочных Пк, эксплуатируемых в газовых агрессивных средах, влиянием квадратичной зависимости от толщины ($t_п$) можно прене-

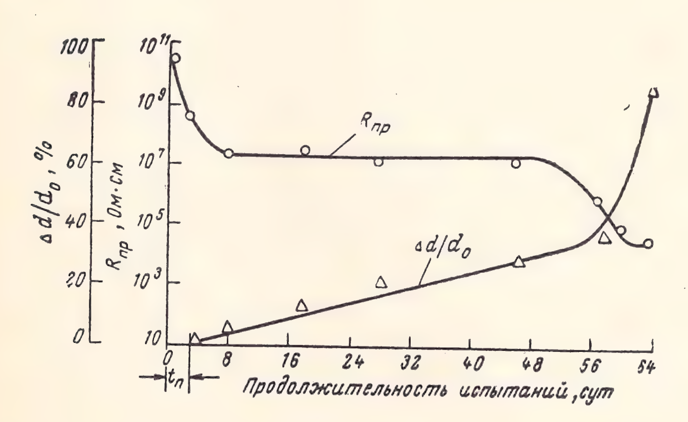


Рис. 1. Зависимость коррозии (относительной толщины прокорродировавшего металла $\Delta d : d_0$) и приведенного электрического сопротивления покрытия ($R_{пр}$) на основе смолы ЭД-16 (толщина 220 мкм) от длительности испытания в атмосфере хлористого водорода (концентрация HCl 200 мг/л) при 18 ± 2 °С.

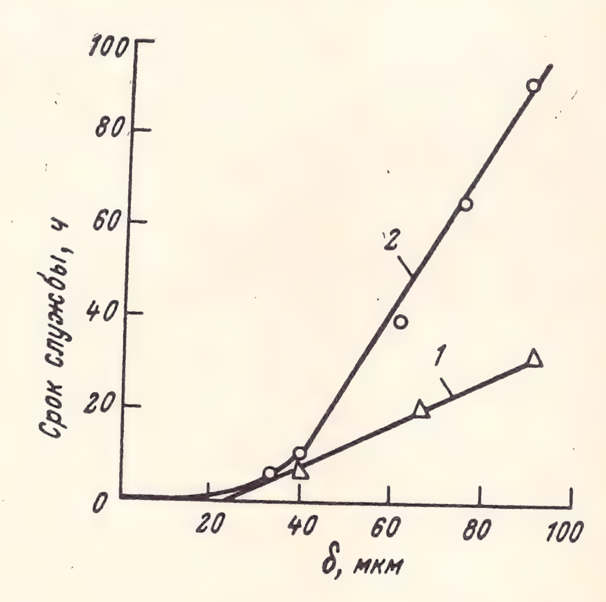


Рис. 2. Зависимость срока службы покрытий в окислах азота от толщины (концентрация 10 мг/л, температура 35 °С, влажность 100%):

1 — лак на основе смолы ЭД-16; *2* — эмаль ЭП-525.

бречь. Примером материала с химически устойчивой в течение срока службы пленкой является эпоксидный лак в среде хлористого водорода [4]. Из рис. 1 видно, что $t_п$ даже при толщине 220 мкм значительно меньше срока службы.

Для покрытий, которые в агрессивной среде разрушаются химически, приведенное уравнение неприменимо. Исследования [4] показали, что потеря защитных свойств эпоксидными и глифталевыми покрытиями в окислах азота происходит вследствие химического разрушения пленки. Поэтому они были выбраны для изучения влияния толщины Пк на его долговечность для случая химически разрушаемой пленки. Окончание срока службы определяли методом, указанным в работе [4]; результаты приведены на рис. 2, из которого видно, что срок службы прямо пропорционален толщине Пк сверх критической. Для достижения эффективного защитного действия толщина пленки должна быть больше критической. Аналогичные результаты были получены на глифталевых Пк. Ранее было показано [5], что подобная зависимость наблюдается для многих материалов в среде агрессивных жидкостей.

Все изложенное выше свидетельствует о том, что пропорциональность срока службы покрытия его рабочей толщине (сверх критической) сохраняется при различном характере разрушения пленки. Следовательно, для агрессивных газовых сред по результатам определения срока службы покрытий какой-либо одной толщины можно прогнозировать срок службы покрытий, имеющих другие толщины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оржаховский М. Л., Цингарелли Е. П., Нагорнякова Г. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 35—36.
2. Ницберг Л. В., Якубович С. В., Колотыркин Я. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 1, с. 13—15.
3. Река Б. А., Дьяченко О. Р. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 6, с. 42—45.
4. Цингарелли Е. П. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 44—47.
5. Оржаховский М. Л., Звягинцева Н. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 5, с. 52—57.

Методы контроля, анализа и испытаний

УДК 543.257:547.538.141:678.674

Определение стирола в полиэфирных лаках электрометрическим методом

Т. А. ЕРМОЛАЕВА, И. А. ПОЛОТНЮК, Н. В. ГОРШЕЧНИКОВА
(ГИПИ ЛКП)

Стандартный полиэфирный лак ПЭ-246 (МРТУ 6-10-791—68) должен содержать 38—40% стирола. Для определения его содержания обычно пользуются бромид-броматным методом [1, с. 184; 2; 3, с. 292], который довольно продолжителен (выдержка навески исследуемого образца с раствором бромид-броматной смеси составляет 20 мин) и субъективен из-за визуального установления конца титрования и возможных потерь паров брома.

Наша цель состояла в разработке быстрого и объективного инструментального метода определения стирола в полиэфирных лаках, которое проводили на приборе «Определитель бромных чисел» типа БЧ-2 (см. рисунок), используемом обычно для анализа бромных чисел в нефтехимических продуктах.

Сущность электрометрического метода заключается в объемном титровании навески полиэфирного лака, растворенного в специальном электролите, раствором бромид-броматной смеси. Конец титрования определяли по повышению электропроводности раствора по достижении точки эквивалентности: электропроводность раствора в этом случае повышается вследствие появления свободных ионов брома в титруемом растворе и автоматически фиксируется с помощью электронного индикатора.

Таблица 1

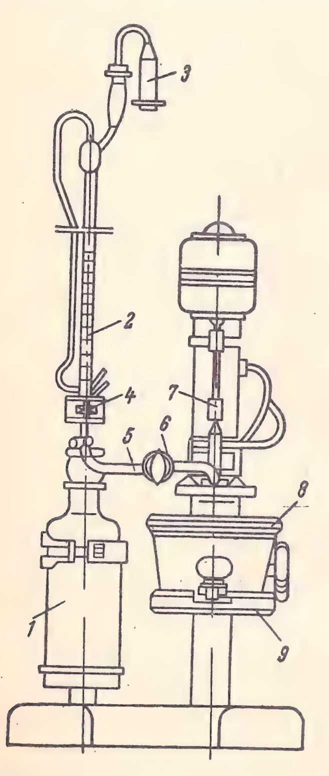
Электрометрический метод					Бромид-броматный метод				
Навеска смолы ПЭ-246	Количество стирола, г		Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %	Навеска смолы ПЭ-246	Количество стирола, г		Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
	Введено	Найдено				Введено	Найдено		
0,3496	0,1817	0,1836	+0,0019	+1,04	0,3705	0,1525	0,1561	+0,0036	+2,36
0,3274	0,1923	0,1950	+0,0027	+1,4	0,2931	0,1050	0,1036	—0,0014	—1,33
0,3110	0,1539	0,1555	+0,0016	+1,04	0,2026	0,1012	0,1033	+0,0021	+2,07
0,1974	0,0872	0,0871	—0,0001	—0,11	0,3964	0,0818	0,0838	+0,0020	+2,40
0,1766	0,0883	0,0886	+0,0003	+0,34	0,3291	1,0562	0,0590	+0,0028	+5,00
0,1592	0,1066	0,1074	+0,0008	+0,75	0,3549	0,1857	0,1908	+0,0051	+2,70
0,1497	0,0861	0,0851	—0,0010	+1,16	0,3635	0,1152	0,1190	+0,0038	+3,30
0,2709	0,1713	0,1697	—0,0016	—0,9	0,3766	0,0961	0,0961	0,0	0,00
0,1830	0,0843	1,0843	0	0	0,4302	0,0908	0,0924	+0,0016	+1,76
0,1622	0,0625	0,0633	—0,0008	+1,28	0,3252	0,0992	0,0984	—0,0008	—0,80

Метод отрабатывали на искусственных смесях стирола и полиэфирной смолы ПЭ-246 (не содержащей стирола), взятых в соотношениях, близких к принятым в стандартном полиэфирном лаке (табл. 1).

Видно, что относительная ошибка при определении стирола электрометрическим методом не превышает 1,4%, бромид-броматным методом — 5%; относительное отклонение в этом случае не превышает 1,7% (табл. 2).

Методика определения. В стеклянный стакан емкостью 100 мл вносят навеску полиэфирного лака ~0,1000 г и добавляют 50 мл охлажденного растворителя следующего состава (вес. ч.): уксусная кислота — 80, четыреххлористый углерод — 15, 30%-ный раствор серной кислоты — 2, 10%-ный раствор $HgCl_2$ в C_2H_5OH — 2, метанол — 7. Смешанный растворитель выбран с таким расчетом, чтобы обеспечить быстрое и полное протекание реакции бромирования, а также легкое определение конца титрования.

Стакан с навеской и растворителем помещают в баню прибора *2* (см. рисунок), заполненную кусочками льда (температура раствора должна быть от 0 до +5 °C). Опускают электроды *8*, включают мешалку *7*, перемешивают раствор в течение 1—2 мин до установления силы тока 2,5 мА и затем начинают титрование 0,5 н. раствором бромид-броматной смеси. Скорость титрования регулируют с помощью крана бюретки *2* таким образом, чтобы она не превышала 30 капель в минуту. Титрование ведут до зажигания сигнальной лампочки «Окончание титрования». Параллельно проводится контрольный опыт; при этом на титрование 50 мл растворителя должно расходоваться не более 0,06 мл раствора бромид-бромата.



Общий вид определителя бромных чисел типа БЧ-2:

1 — резервуар из темного стекла для титрованного раствора; *2* — бюретка емкостью 10 мл; *3* — хлоркальциевая трубка; *4* — электромагнитный клапан; *5* — изогнутый капилляр; *6* — кран; *7* — мешалка; *8* — панель для закрепления электродов и мешалки; *9* — подъемный столик с сосудом для льда.

Расчет проводят по формуле

$$БЧ = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{g}$$

где БЧ — бромное число, г брома на 100 г лака; V — объем 0,5 н. раствора бромид-бромата, пошедшего на титрование в рабочем опыте, мл; V_1 — объем 0,5 н. раствора бромид-бромата, пошедшего на титрование в контрольном опыте, мл; g — навеска, г; T — титр 0,5 н. раствора бромид-бромата, г брома.

Бромное число испытуемого лака определяют в двух параллельных навесках и берут среднее арифметическое значение.

Для установки титра стандартного раствора бромид-бромата взвешивают 2 г иодистого калия, помещают в коническую колбу, растворяют в 3 мл дистиллированной воды, приливают 10 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 и точно 5 мл раствора бромид-бромата. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора раствор крахмала.

Титр раствора бромид-бромата вычисляют по формуле

$$T = \frac{V \cdot 0,008}{5}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл; 0,008 — количество брома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия,

Таблица 2

Искусственные смеси	Содержание стирола (среднее из 3 параллельных определений), %		Относительное отклонение результатов определения обоими методами
	Бромид-броматный метод	Электрометрический метод	
ПЭ-246 : стирол			
70:30	29,54	29,85	+1,49
65:35	35,35	35,02	—0,93
62:38	38,38	37,37	—1,69
62:38 + 5% бутилацетата + 2% ацетона	35,57	35,1	—1,32

г; 5 — объем раствора бромид-бромата, взятый для титрования, мл.

Содержание стирола в полиэфирном лаке ПЭ-246 вычисляют по формуле

$$C = \frac{БЧ \cdot M}{M_1}$$

где C — содержание стирола, %; БЧ — бромное число полиэфирного лака, г брома на 100 г лака; M — мол. вес стирола; M_1 — мол. вес брома.

Разработанный электрометрический метод определения стирола в полиэфирных лаках имеет бо́льшую точность по сравнению с визуальным бромид-броматным благодаря быстрому титрованию (2—3 мин) и охлаждению титруемого раствора, исключающими возможность реакции замещения, лишен субъективности и требует значительно меньше времени для проведения анализа.

Относительная погрешность электрометрического метода определения стирола в полиэфирных лаках, рассчитанная методом математической статистики (табл. 3), составляет ±0,6%, в то время как относительная погрешность визуального бромид-броматного метода ±2,0%.

Таблица 3

Статистическая обработка результатов определения стирола в смеси ПЭ-246 : стирол = 70 : 30

Метод	n	S	α	t	ε	$\varepsilon_{отн}$, %
Визуальный	5	0,617	0,95	2,776	0,777	±2
Электрометрический на приборе БЧ-2	12	0,289	0,95	2,2	0,18	±0,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. М., Госхимиздат, 1943. 384 с.
2. Тарасов А. М., Володина В. И., Спасский С. С. ЖАХ, 1966, т. 21, вып. 3, с. 360.
3. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Пер. с нем. М., «Химия», 1967. 1032 с.

УДК 667.612:667.622.3

Метод определения маслоемкости органических пигментов

Б. А. БАРАНОВ, Л. С. МАЙ
(НИОПиК)

Маслоемкость является важной технологической характеристикой качества пигментов в производстве лакокрасочных материалов [1, с. 74; 2, с. 58; 3, с. 167] и полиграфических красок [4, с. 109; 5, с. 46]. Величина маслоемкости позволяет сделать вывод о критической объемной концентрации пигмента в краске [3, 6—8]; она зависит от пористости пигмента [6], его адсорбционных свойств и дисперсности (удельной поверхности) [9], связана с его текстурой [10]. Между тем, до сих пор нет еще единого мнения [2, 4, 9, 11] даже относительно трактовки термина «маслоемкость», что обусловлено, по-видимому, использованием различных методов определения этого показателя. В одних случаях [12] анализируют количество масла, адсорбированного на частицах пигмента, в других [9, 13—15] количество масла, заполняющего промежутки между частицами прессованного порошка пигмента при его пропитке (смачивании). По методу Гарднера — Колемана [16], включенному в различных вариантах в стандарты многих стран (СССР — ГОСТ 11279—65; США — ASTM-Д281; Англия — BS 3482—62 и др.), навеску пигмента перемешивают вручную шпателем, одновременно придавая по каплям масло; при этом визуально фиксируют момент перехода порошка пигмента в пастообразное состояние. Таким образом учитывают суммарно расход масла на адсорбцию и на заполнение пор между частицами. Перемешивание вручную и визуальный контроль используют также в методах Азама [17] и Даниэля — Гольдмана [18]. Все эти методы имеют плохую воспроизводимость результатов [8; 19, с. 285; 20; 21], что обусловлено влиянием субъективных факторов при органолептическом контроле. Развитием метода Гарднера — Колемана, вероятно, является способ определения маслоемкости саж [22], для использования которого требуется специальная автоматическая установка.

Строго научного определения маслоемкости пока не дано, и значение этой характеристики даже оспаривается [19]. Иногда этот показатель называют маслоемкостью 1 рода, в отличие от маслоемкости 2 рода, под которой понимают количество масла, необходимое для приготовления краски малярной (печатной) консистенции. Причем указывают [1], что никакой зависимости между маслоемкостью 1 и 2 рода не существует. Следовательно, по маслоемкости (1 рода) нельзя судить о поведении пигмента в готовой краске, она отражает только адсорбционные свойства пигмента и его дисперсное состояние [3]. Процесс адсорбции, на наш взгляд, более объективно характеризует взаимодействие масла и пигмента, так как зависит, при прочих равных условиях, от природы компонентов. Измерение

адсорбции и положено в основу предлагаемого метода определения маслоемкости.

Испытуемый порошок пигмента (лака) высушивают при 60 °С до постоянной массы. Сухой стеклянный фильтр-тигель № 4 (ТФ-40, пор 16) с помещенной в него магнитной мешалкой взвешивают с точностью до 0,001 г, в том же тигле берут навеску 0,200 г пигмента и заливают пипеткой 6 мл раствора льняного масла (ГОСТ 5791—51) в уайт-спирите (ГОСТ 3134—52), взятых в объемном соотношении 1 : 5. Включают привод магнитной мешалки и размешивают содержимое тигля в течение 15 мин, после чего тигель с помощью фигурной пробки вставляют в колбу Бунзена и фильтруют под вакуумом 450—500 мм рт. ст. По окончании фильтрования поверхность пигмента на фильтре становится матовой (небольшое растрескивание поверхностного слоя). Затем тигель с пигментом и магнитной мешалкой высушивают от уайт-спирита до постоянной массы при 90—100 °С (около 1 ч) и взвешивают. Маслоемкость (г/100 г пигмента) определяют по формуле

$$M = 500\,(A - B)$$

где А — масса фильтра-тигля с мешалкой и пигментом после фильтрации и сушки; В — масса фильтра-тигля с мешалкой и навеской пигмента (до добавления раствора масла).

После определения фильтр-тигель очищают от слоя пигмента, промывают уайт-спиритом и помещают в стакан с растворителем или серной кислотой до полного удаления пигмента.

Использование льняного масла в виде раствора дает возможность получить более воспроизводимые результаты за счет уменьшения вязкости адсорбтива и благодаря этому достичь улучшения процесса суспендирования пигмента и фильтрации суспензии. Выбор уайт-спирита обусловлен следующими причинами:

1) доступен, практически не растворяет органические пигменты и лаки [23], но хорошо растворяет льняное масло;

2) имеет неполярные относительно малые молекулы, что должно обеспечивать малую адсорбционную способность его по сравнению с льняным маслом;

3) обладает относительно малой летучестью.

Концентрация льняного масла в уайт-спирите и количество раствора для определения были подобраны предварительными экспериментами.

По описанной выше методике определяли маслоемкость ряда пигментов и лаков ассортимента Тамбовского химического комбината (см. таблицу).

Наименование	Маслоемкость, г масла/100 г пигмента	
	по предлагаемому методу (средний результат трех определений)	по ГОСТ 11279—65
Пигмент желтый светопрочный	69	56—64
Пигмент желтый светопрочный 2«З»	57	62—70
Пигмент оранжевый прочный с наполнителем	63	72—80
Пигмент алый	57	68
Пигмент алый Н	58	74—80
Пигмент бордо	59	60
Лак рубиновый СК	53	94
Лак основной фиолетовый	50	98
Лак основной зеленый	42	62
Пигмент зеленый	59	60

Как видно из таблицы, результаты, полученные по предлагаемому методу для пигментов, близки к данным по методу ГОСТ и показателям некоторых зарубежных аналогов. Большие различия наблюдаются только в случае лаков. Мы можем объяснить это следующим. Если принять, что частицы пигментов имеют сферическую форму и не обладают пористостью, то «геометрическая маслоемкость» [2] не будет превышать 26% от объема пигмента. Маслоемкость реальных пигментов, частицы которых в большинстве своем — пористые агрегаты кристаллов неправильной формы, всегда выше «геометрической». Как показывает электронномикроскопическое исследование, лаки по сравнению с азопигментами имеют более аморфную рыхлую структуру, образуя большие пористые агрегаты высокодисперсных кристаллов. При определении маслоемкости по методу ГОСТ масло расходуется не только на адсорбцию на отдельных кристаллах, но и на заполнение капилляров и полостей в агрегатах и между ними. Полагают также [20], что при растирании шпателем частицы могут электризоваться, и это способствует увеличению маслоемкости. При определении по предлагаемому методу навеска лака размешивается и равномерно распределяется в относительно большом объеме раствора масла с разрушением наиболее слабых агрегатов. В этом случае безусловно превалирует процесс адсорбции масла на активных центрах кристаллов лака. Если же имеет место и заполнение оставшихся капилляров и пор, то в них находится не масло, а его раствор в уайт-спирите, причем последний полностью улетучивается при сушке. Следовательно, результаты определения маслоемкости, полученные описанным методом, точнее характеризуют поверхностные свойства частиц лака, чем показатели, измеренные по ГОСТ. Азопигменты, в отличие от лаков, как правило, менее агрегированы, и показатели маслоемкости для них по ГОСТ более близки величине адсорбции масла, которую находят по предлагаемому методу.

Некоторые пигменты и лаки имеют низкую устойчивость к льняному маслу, например лак рубиновый СК. Однако при определении маслоемкости даже этого лака за короткое время контакта с раствором масла не происходит закрашивания последнего.

Максимальное отклонение от среднего результата величины маслоемкости по предлагаемому методу не превышает ±3%.

Описанный метод определения маслоемкости предложен для включения в ГОСТ по методам испытаний пигментов и лаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. М., Госхимиздат, 1960. 756 с.
2. Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.-Л., Госхимиздат, 1952. 479 с.
3. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1967. 300 с.
4. Татиев Д. П. Художественно-живописные и печатные краски. М., «Книга», 1969. 248 с.
5. Тюриков Д. А., Лялина Э. Э., Кудрявцев Б. Б. Печатные краски. М., «Книга», 1971. 165 с.
6. Stieg F. B. J. Paint Technol.. 1969, v. 41, No 531, p. 243.
7. Flamm A. Peintures, Pigments, Vernis, 1962, v. 38, No 6, p. 320.
8. Walter A. VII FATIPEC Congress, Vichy, 1964, p. 272.
9. Бобыренко Ю. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 3, с. 25—28.
10. Carr W. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1966, v. 49, p. 831; 1967, v. 50, p. 1115.
11. Остроумова Т. С., Кирзнер Н. А., Штерн М. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 3, с. 1—4.

12. Ind. Eng. Chem., 1967, v. 41, p. 1470; Asbeck W. K. e. a. Offic. Digest, Fed. Paint Varnish Prod. Clubs, 1952, v. 24, p. 156.
13. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1951, v. 34, p. 519; 1952, v. 35, p. 437.
14. Зелтынь В. М., Шиканов А. Н., Цюрупа Н. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 4, с. 35—37.
15. Бобыренко Ю. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 6, с. 57.
16. Gardner H. A. Phys. and Chem. Examination of the Paint, Varnishes, Lackyers and Color. Ed. 10, 1946; J. Oil Colour Chem. Assoc., 1959, v. 42, p. 119.
17. Ind. Eng. Chem., 1946, v. 18, p. 26.
18. Ind Eng. Chem. Anal., 1942, v. 14, p. 545.
19. Шампетье Г., Рабате Г. Химия лаков, красок и пигментов. Т. 2. Пер. с франц. М., Госхимиздат, 1962. 576 с.
20. Warsden E. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1949, v. 32, p. 183.
21. Warsden E. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1959, v. 42, p. 119.
22. Пат. США 3229507, 1966.

УДК 678.029.72:678.652'41'21+678.652'737'21

Определение степени старения покрытий на основе карбамидных смол

Е. Г. ИВАНЧЕВА, Н. И. ЗБЫКОВСКАЯ
(Черновицкий госуниверситет)

В настоящее время нет единых методов оценки степени старения полимерных материалов. Во многих случаях [1] в качестве критерия пользуются изменениями механических свойств, происходящих в полимерном материале при старении. Представляло интерес выявить показатели, по которым можно было бы следить за старением покрытий (Пк) на основе бутанолизированных мочевино- и меламино-формальдегидных смол (К-411-02 и К-421-02), характеристика которых приведена ниже:

Показатели	К-411-02 (МФ)	К-421-02 (МЛФ)
Цвет по иодометрической шкале	5	4
Внешний вид	Прозрачная жидкость	
Вязкость при 20 °С по ВЗ-4, с	50	31
Продолжительность высыхания пленки лака, приготовленного на смоле с касторовым глифталем (в соотношении 1 : 1), при 110 °С	1 ч	
Содержание сухого остатка, %	52	50
Содержание свободного формальдегида, %	2,0	1,2
Совместимость смолы с ксилолом (в соотношении 1 : 1)	Полная	

Вязкость растворов смол определяли по вискозиметру Бишофа [2, с. 11], содержание углерода и водорода — методом Коршун [3, с. 46], количество азота — по методу Дюма, видоизмененному Климовой и Дубининой [4]. Качественный анализ продуктов деструкции проводили масс-спектрометрическим методом на масс-спектрометре МХ-1303 в сочетании с химическим анализом по методике Андрианова и Соколова [5]. Изменение свойств Пк изучали на образцах, выдержанных в течение определенного времени при 105 °С (толщина Пк 20—40 мкм). Испытания проводили до заметного нарушения целостности образцов.

Как видно из табл. 1, изменение вязкости в данном случае не может характеризовать процесс старения. Растворимость Пк в органических растворителях с течением времени резко снижается. Применение же в качестве растворителя минеральных кислот не дает приемлемых результатов, поскольку вязкость растворов не зависит от времени старения образца: она почти не изменяется.

Таблица 1

Образец	Растворитель	$[\eta]=\lim_{C\to O}\left(\frac{\eta_{уд}}{C}\right)$, 100 мг/л
Пк МФ		
исходное	HCl	0,021
после старения в течение 180 суток при 105 °С	HCl	0,018
исходное	Этилцеллозольв	0,042
после старения в течение 30 сут при 105 °С	»	Пленка нерастворима
Пк МЛФ		
исходное	HCl	0,026
после старения в течение 180 сут при 105 °С	HCl	0,024
исходное	Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	0,036
после старения в течение 30 сут при 105 °С	»	Пленка нерастворима

Элементарный состав свежеприготовленных образцов Пк и после старения при 105 °С различен (табл. 2).

Содержание азота и кислорода в образцах, выдержанных длительное время при 105 °С, увеличивается, а углерода и водорода уменьшается по сравнению с содержанием их в исходном Пк. Рядом авторов показано [6, 7], что в процессе отверждения Пк происходит отщепление бутоксильных групп. Наши исследования показали, что этот процесс имеет место и при старении [8].

Таблица 2

Образец	N, %	C, %	H, %	O, % (по разности)
Пк МФ исходное	22,75	46,14	7,82	23,39
То же после старения в течение 90 сут	27,85	40,08	6,80	26,26
Пк МЛФ исходное	20,35	56,41	9,01	14,22
То же после старения в течение 60 сут	29,90	45,92	8,25	15,92

Изменение элементарного состава и содержания бутоксильных групп происходит в результате удаления летучих продуктов деструкции, при идентификации которых были обнаружены: бутиловый спирт, формальдегид, вода и углекислый газ.

В литературе имеются указания [9, с. 153], что при разрушении Пк на основе амино-формальдегидных смол возможно образование аммиака. Этот процесс, по всей вероятности, протекает в незначительной степени, поскольку нами установлено (табл. 3), что при старении таких Пк происходит увеличение содержания азота.

Увеличение содержания азота в Пк обусловлено уменьшением их молекулярного веса благодаря разрыву макромолекул по месту нахождения азотсодержащих групп и отщеплению бутоксильных. Вследствие падения растворимости пленок во времени молекулярный вес их по вязкости не мог быть определен.

Таким образом, в качестве показателя, характеризующего процесс старения пленок мочевино- и меламино-формальдегидных смол, может быть использовано изменение содержания азота.

Таблица 3

Продолжительность старения Пк, сут	Содержание азота, %			
	МФ		МЛФ	
	105 °С	Облучение УФ излучением	105 °С	Облучение УФ излучением
0	22,75	22,75	20,35	20,35
5	—	36,60	—	39,0
10	—	38,10	—	42,0
30	24,0	—	26,30	—
60	24,75	—	29,90	—
90	27,85	—	31,90	—
120	30,85	—	34,20	—
180	32,0	—	52,10	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Дагаев П. П. Пласт. массы, 1963, № 6, с. 64; 1965, № 5, с. 41.
2. Шатенштейн А. И. и др. Определение молекулярных весов полимеров. М.-Л., «Химия», 1964.
3. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа. М.-Л., Госхимиздат, 1949.
4. Климова В. А., Дубинина И. Ф. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, т. 2, с. 129.
5. Андрианов К. А., Соколов Н. Н. Хим. пром., 1955, т. 6, с. 9.
6. Тайдзи И., Кацуо О., Тосими В. J. Japan Soc. Colour Mater., 1961, v. 34, p. 171; РЖХим, 1962, 17П204.
7. Touchin H. R. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1956, v. 39, p. 653.
8. Иванчева Е. Г., Збыковская Н. И. Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, с. 1262.
9. Кастерина Г. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., Госхимиздат, 1963.

УДК 667.612.82

Метод определения времени и степени высыхания лакокрасочных покрытий

М. И. КАРЯКИНА, Р. Е. ШМАЙН, О. И. ФРИДЛЯНСКАЯ

(ГИПИ ЛКП)

До настоящего времени практическое высыхание пленки покрытия (Пк) определяют с помощью прибора ВИ-4 [1]. Это недостаточно точный метод, не всегда позволяющий оценить истинную степень высыхания Пк.

С учетом зарубежного опыта [2—4] предложен метод оценки времени и степени высыхания лакокрасочных материалов, основанный на том же принципе прилипания, но не ватного тампона, а стеклянных шариков или бумаги. Применение этих материалов повышает воспроизводимость и точность метода.

Высыхание характеризуется семью степенями (табл. 1), что позволяет быстро и достаточно точно определить требуемую условиями производства твердость Пк.

Для определения времени до достижения степени высыхания 1 пользуются насыпанием шариков вручную. Шарики массой около 0,5 г насыпаются на положенный горизонтально образец с высоты 10—13 см; их оставляют на Пк в течение 60±2 с, затем образец наклоняют и сметают шарики мягкой кистью.

Степень высыхания 2—3 определяется установкой вручную нагрузки (прибора ВИ-4 или весовой гири) в следующем порядке. На окрашенный образец накладывают последовательно бумажный и резиновый диски и на них гирю (на 60 ± 2 с).

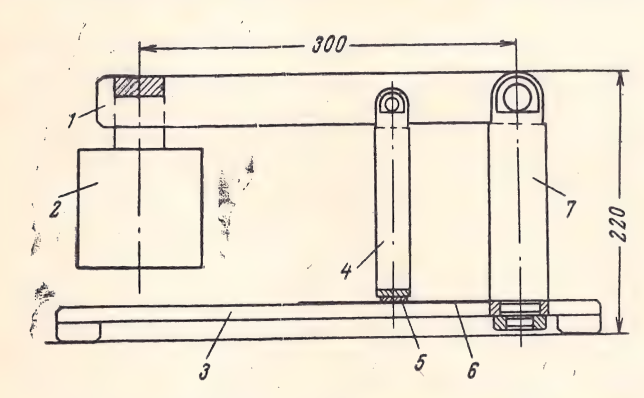
Таблица 1

Условия испытания и характеристика степеней высыхания

Степень высыхания	Условия испытания	Характеристика степени высыхания
1	Насыпание на Пк стеклянных шариков*	Шарики полностью удаляются мягкой волосяной кистью, не вызывая повреждения Пк
2	Помещение на Пк бумаги**; нагрузка 20 гс (удельная нагрузка 5 гс/см²)	После снятия нагрузки бумага не прилипает к Пк и не оставляет следа
3	Нагрузка 200 гс (удельная нагрузка 50 гс/см²)	То же
4	Нагрузка 2 кгс (удельная нагрузка 500 гс/см²)	После снятия нагрузки бумага не прилипает к Пк, но оставляет след
5	То же	То же, след не допускается
6	Нагрузка 20 кгс (удельная нагрузка 5000 гс/см²)	После снятия нагрузки бумага не прилипает к Пк, но оставляет след
7	То же	То же, след не допускается

* Шарики стеклянные диаметром 100—180 мкм, выпускаются экспериментальным предприятием треста «Латвавтодормост» (г. Елгава, Латв. ССР).
** Диск диаметром 26 мм из типографской бумаги № 1, марки А матовой (ГОСТ 9095—59), масса 1 м²—60 г.

При установке более высокой нагрузки используют специальное приспособление (см. рисунок). Приспособление представляет собой рычажную систему, которая через резиновый диск *5*, прикрепленный к торцу стержня *4* диаметром 25 мм, передает необходимую нагрузку на бумажный диск, лежащий на образце *6*. Стержень свободно вращается



Приспособление для создания нагрузок на покрытие:
1 — рычаг; *2* — груз; *3* — плита; *4* — стержень; *5* — диск; *6* — образец; *7* — стойка.

в вертикальной плоскости на рычаге *1*; последний в свою очередь шарнирно крепится к стойке *7* диаметром 45 мм, неподвижно укрепленной на плите *3*. Стержень поднимают за рычаг *1* и под него подкладывают окрашенный образец *6*. На образец кладут бумажный диск и стержень опускают вниз. Время воздействия нагрузки на Пк 60±2 с. В описываемом случае нагрузка составляет 2 кгс и создается массами рычага и стержня.

Для создания нагрузки 20 кг к рычагу *1* подвешивается груз *2* массой 5,7 кг.

Приспособление будет выпускаться с 1974 года опытным заводом НПО «Лакокраспокрытие».

Таблица 2

Материал	Температура отверждения покрытия	Продолжительность высыхания	Степень высыхания: Новый метод, баллы	Степень высыхания: ОСТ 10086—39
Эмаль НЦ-184 черная (ГОСТ 18335—73)	20±2 °С	5 мин	1	От пыли
		8 мин	2	
		15 мин	3	Практическое
		18 мин	4	
		25 мин	5	
		30 мин	6	
		3 ч	7	
Эмаль ПФ-115 (ГОСТ 5.820—71)	20±2 °С	7 ч 30 мин	1	От пыли
		8 ч	2	
		23 ч	3	Практическое
		24 ч	4	
		48 ч	6	
		5 сут	7*	
Эмаль ПФ-115	105—110 °С	15 мин	1	
		20 мин	2	
		30 мин	3	Практическое
		1 ч	5	
		2 ч	7	

* Незначительный след исчезает через 10 мин.

В табл 2 в качестве примера приведены экспериментальные данные по определению степеней высыхания Пк, получаемых как в результате «физического» (эмаль НЦ), так и «химического» (эмаль ПФ-115) высыхания.

Предложенный метод в ближайшее время предполагается внести в ГОСТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 10086—39 М. И. 17. Методы испытаний. Метод определения времени высыхания; ТУ МХП 2432—50. Прибор марки ВИ-4 для определения высыхания лакокрасочных материалов.
2. Algo W. J., Jones P. O. J. Paint Technol., 1969, v. 41, No 531, p. 235.
3. ISO Recommendation R 1517—70. Paints and Varnishes. Surface-Drying Test (Ballotini Method).
4. DIN 53150—59. Prüfung von Anstrichstoffen. Bestimmung des Trockengrades von Anstrichen (Abgewendeltes Bandow—Wolff—Verfahre).

УДК 620.179.4

Метод определения адгезии лакокрасочных покрытий способом сдвига

Т. В. СМИРНОВА
(НПО «Лакокраспокрытие»)

Наибольшее распространение получили два метода количественного определения адгезии (А): метод отслаивания подложки (ГОСТ 15140—69) от покрытия (Пк) и метод нормального отрыва [1—5].

Метод отслаивания имеет ряд недостатков. Основные из них:

— адгезия согласно ГОСТ 15140—69 определяется только к алюминиевой или медной фольге;

— условия формирования армированного стеклотканью Пк толщиной 70—100 мкм отличаются от условий формирования Пк на изделии;

— адгезия, определенная методом отслаивания, выражается в условных единицах.

Недостатком метода нормального отрыва является то, что в большинстве случаев отрыв имеет смешанный характер, т. е. происходит частично адгезионный, частично когезионный отрыв, а также отрыв Пк от клея. Причины такого характера разрушения объяснены в работе [6, с. 113—115].

Применение сдвигового усилия для разрыва склеенных образцов дает возможность, как правило, осуществить адгезионный отрыв (когда когезионная прочность меньше адгезионной — когезионный отрыв). Способ сдвига используется для определения адгезии клеев.

При разработке метода определения А покрытий сдвигом решались такие вопросы, как выбор оборудования для осуществления усилия сдвига, а также клея, разработка способа регистрации усилия разрыва, выбор размера и формы образцов, разработка приспособления для их склеивания без перекосов, методика проведения эксперимента, определение точности метода.

Для создания разрывного усилия может быть использовано то же оборудование, что и при определении А методом нормального отрыва — разрывная машина (в этом случае осуществляется сдвиг при растяжении) или пресс (сдвиг при сжатии). В работе был применен учебный масляный поршневый пресс с ручным приводом, так как он дешевле и доступнее разрывной машины. У пресса были укорочены направляющие, чтобы платформа ближе подходила к верхней опорной плите.

Для замера давления использовали манометр с ценой деления 1 ат. Манометр был снабжен второй стрелкой, фиксирующей максимальное усилие разрыва образца. Чтобы стремительно выходящее из манометра масло не сбивало эту стрелку, в трубку, соединяющую манометр с прессом, была вставлена шайба с отверстием 0,3 мм, что уменьшило скорость истечения масла.

Замер разрывного усилия может осуществляться и с помощью датчика ДДМ-150, соединенного с самописцем БВ-662. В связи с тем, что для создания разрывного усилия применяли пресс, была выбрана форма двусрезных образцов, не требующая специальных приспособлений при испытании на сжатие. Размер образцов близок к размеру, рекомендуемому в работе [7, с. 539—540] для испытания армированных пластиков (рис. 1).

Образцы по 20 шт склеивают в кассете (рис. 2). При этом их выравнивают с помощью подвижной планки, которая прижимается двумя пружинами ко всему ряду образцов, и поджимают с торцов винтами. Чтобы образцы не выдавливались вверх, были сделаны дополнительные металлические вкладыши в виде пластинок с углублениями, в которые упираются боковые винты. Во избежание прилипания к кассете между ее стенками и образцами прокладывается фторопластовая лента. Был выбран клей естественной сушки, не содержащий растворителей и обладающий достаточной адгезионной и когезионной прочностью. Он имеет следующий состав (вес. ч.):

Смола ЭД-20	100,0
Тиокол жидкий	40,0
Кварцевая мука	37,5
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	13,5
Цинковая пыль	50,0

Жизнеспособность клея около 10 мин. Его готовят следующим образом. Смолу прогревают при 80 °С 30 мин, затем в нее добавляют тиокол, смесь охлаждают до комнатной температуры (при перемешивании) и вводят последовательно ПЭПА, сухие кварцевую муку и цинковую пыль. Клей успешно был применен при испытаниях А алкидных и меламино-алкидных Пк.

Окрашенные и высушенные образцы-пластины слегка шлифуют шкуркой для создания шероховатой поверхности и снятия верхнего загрязненного слоя, очищают от пыли, обезжиривают этиловым спиртом и высушивают. Затем каждые две пластины склеивают с третьей, как показано на рис. 1. Средняя пластина должна быть предварительно опескоструена. Клей наносят стеклянной палочкой

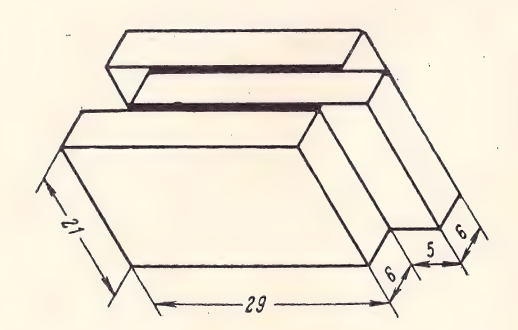


Рис. 1. Образец для определения адгезии методом сдвига при сжатии.

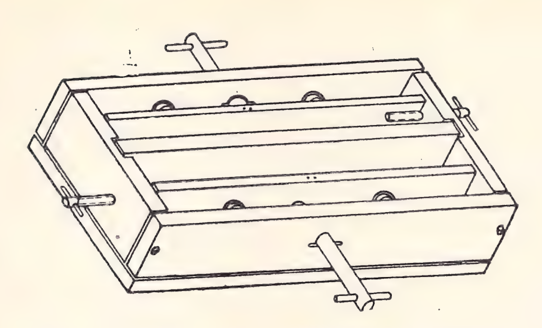


Рис. 2. Кассета для склеивания образцов.

на обе стороны средней пластины, соединяют склеиваемые поверхности, притирают их и выравнивают вручную, подложив под торец средней пластины фторопластовый вкладыш. Для равномерного распределения клея образцы в течение 1 мин выдерживают под ручным прессом при давлении около 50 Н/см². Затем излишки клея удаляют скальпелем и образцы помещают в кассету на 24 ч, после чего производят окончательную зачистку излишков клея. Подготовленный к испытанию образец закладывают в оправку (чтобы пластины при разрыве не разлетались в стороны) и ставят на платформу пресса. Во избежание влияния возможных перекосов целесообразно сверху и снизу образцов поместить прокладки из вакуумной резины толщиной 2 мм. Затем поднимают давление (с помощью ручного привода) до разрыва образца.

Результаты исследования влияния на величину A толщин клея и самого Пк, способа удаления излишков клея, субъективных факторов изложены в работе [8]. Оказалось, что все вышеперечисленные факторы можно считать незначительными. Точность оценки A составляет ±10—15% при 5 параллельных образцах.

Описанный метод позволяет исследовать зависимость A от способа обработки поверхности, вида материала, режима сушки Пк. Замеры можно производить как при комнатной, так и при других температурах. Для этого склеенные образцы перед испытаниями выдерживают 2 ч в термостате или холодильной камере, затем вынимают и прилагают сдвиговое усилие. По зачеканенной термопаре установили, что температура Пк за время испытания меняется очень мало. Так, после выдержки при —40 °С температура Пк повысилась менее чем на 1 °С. Зависимость A от температуры была снята в интервале +34 —60 °С; в этом интервале клей остается достаточно прочным.

Метод позволяет получить оценку адгезии в абсолютных единицах — Н/см² или кгс/см².

Оценка адгезии описанным выше методом производится в НПО «Лакокраспокрытие» (г. Хотьково Моск. обл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Berger W. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 10, S. 967—970.
2. Grade H., Berger W. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 6, S. 567.
3. Zorll U. Deutsche Farben-Z., 1968, Bd. 22, Nr 11, S. 523—524.
4. Zorll U. Deutsche Farben-Z., 1968, Bd. 22, Nr 12, S. 600.
5. Пахотнов А. В., Геращенко В. Е. Технология и организация производства, 1968, № 1, с. 61—63.
6. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 319 с.
7. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., «Химия», 1964. 592 с.
8. Смирнова Т. В., Долгошеин В. В. В кн.: Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий. М., НИИТЭХИМ, 1972, № 2, с. 3—10.

УДК 667.644 3:597.212

Прибор для измерения в потоке диэлектрической проницаемости лакокрасочных материалов

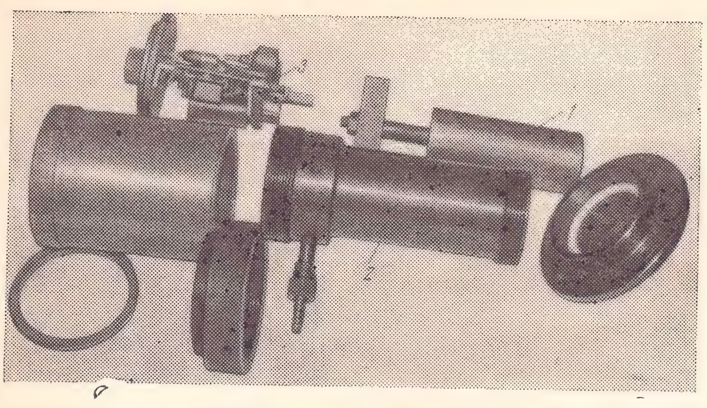
(Краткое сообщение)

М. Ф. МАЛЫШЕВ, М. Я. РЕЗНИКОВ, Г. И. КЛЕБАНОВ

(Управление «Автопромавтоматика» треста «Авторемстроймонтаж», Минск)

Для качественного распыления лакокрасочных материалов в электростатическом поле такие параметры, как удельное объемное сопротивление ρ_v, диэлектрическая проницаемость ε и вязкость η, следует контролировать «в потоке» и либо автоматически поддерживать в заданных пределах их величины, либо отключать установку для предотвращения брака изделий. В настоящее время ρ_v и η проверяются только в лабораторных условиях, а ε, как правило, вообще не контролируется. В ряде случаев постоянство ρ_v не означает постоянства ε; так, в смесях толуола до 30% и ацетона от 70% и выше ρ_v практически не меняется, а ε изменяется почти в 1,5 раза.

В описываемом приборе для измерения диэлектрической проницаемости используется метод делителя, образованного двумя емкостями — эталонной и измеряемой. Падение напряжения на эталонном конденсаторе и датчике пропорционально их сопротивлениям. Так как ε краски не зависит от частоты



Датчик прибора:

1, 2 — коаксиальные цилиндры — электроды ячейки датчика; *3* — генератор синусоидальных колебаний с усилителем и выпрямителем измерительного блока.

примерно до 5 МГц, то реактивное сопротивление датчика будет однозначно зависеть от ε материала, заполняющего датчик.

В комплект входят вторичный прибор, датчик и блок питания. В качестве вторичного прибора применяется микроамперметр М 30 ЗК. Шкала прибора отградуирована в относительных единицах. Датчик (см. рисунок) состоит из ячейки и измерительного блока. Ячейка (согласно ГОСТ 9141—65) изготовлена из двух коаксиальных цилиндров *1* и *2*, представляющих собой два электрода. В измерительный блок *3* входят генератор синусоидальных колебаний на 1 МГц, усилитель и выпрямитель. Питание схемы осуществляется от стабилизированного источника постоянного напряжения.

Техническая характеристика

Емкость электродов датчика в воздухе, пФ	35
Пределы измерения ε	5—15
Погрешность, %	5
Питание от сети переменного напряжения	220 В, 50 Гц

Первые образцы прибора были внедрены в 1970 году на Шяуляйском веломоторном заводе «Вайрас» на трех камерах электроокраски в комплекте с установкой «Факел», выпускаемой управлением «Автопромавтоматика». В последующие годы приборы установлены на Минском мотовелозаводе, Минском рессорном заводе, Кедайняйском заводе металлоконструкций и др.

Наличие прибора требует выполнения всех технологических параметров процесса окраски, в результате чего улучшилось качество покрытия, уменьшился брак, сократился расход лакокрасочного материала.

Опытные партии прибора выпускает Управление «Автопромавтоматика», Минск.

УДК 541.18.04:667.622.1

Прибор для изучения кинетики коагуляции пигментных суспензий

(Краткое сообщение)

Ю. Я. БОБЫРЕНКО, Л. А. БОРЗЕНКОВА

(Челябинский филиал ГИПИ ЛКП)

Характер процессов коагуляции и диспергирования при совмещении пигментов с различными средами по-прежнему представляет большой интерес, несмотря на значительные исследования в этой области. Одним из традиционных методов оценки указанных процессов является турбидиметрический метод, который допускает достаточно простую интерпретацию экспериментальных данных. Недостаток его состоит в том, что, как правило, исследуемый коллоидный раствор приходится перемешивать во избежание оседания частиц в ходе процесса, а это не всегда целесообразно.

Ниже описан прибор для турбидиметрического изучения кинетики коагуляции пигментных суспензий, позволяющий предотвратить оседание коагулирующих частиц, без существенного перемешивания*.

* Авторы благодарны А. Ф. Нежевлеву за рекомендации и помощь при изготовлении установки.

Прибор состоит из фотометрической и регистрирующей частей. В качестве фотометрической использован однолучевой спектрофотометр экстинкциометр системы Юрани-Ковач (ВНР) с интерференционным светофильтром, работающим в диапазоне длин волн 400—750 нм. В качестве регистрирующей части — самопишущий электронный потенциометр ЭПП-09. В кюветном отделении смонтирована рамка (рис. 1), приводящаяся во вращение двигателем ДСД2-П1 со скоростью 2 об/мин. Между пружинными зажимами рамки, перпендикулярно пучку падающего света, помещают герметично закры-

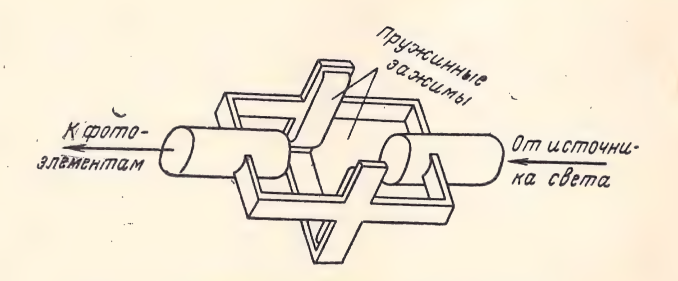


Рис. 1. Вращающаяся рамка для кюветы.

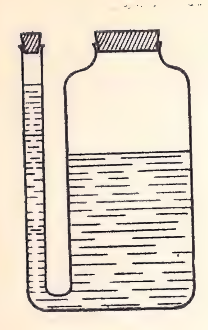


Рис. 2. Сосуд для хранения и отбора суспензии.

тую стеклянную или кварцевую кювету с исследуемой суспензией*. Медленное вращение всей системы предотвращает седиментацию коагулирующих частиц (без дополнительного перемешивания). В случае необходимости в кювету могут быть введены стеклянные шарики различного размера и количества. При медленном вращении кюветы они скользят вдоль ее стенок, не попадая в пучок света, но создавая потоки, способствующие перемешиванию всего раствора.

Методика эксперимента, применительно к суспензии двуокиси титана, заключается в следующем. Для стандартизации условий готовят «исходную» суспензию, предварительно отмытую от мелких частиц (о влиянии последних на ход процесса коагуляции будет сказано ниже). Отмывка производится трехкратным центрифугированием из расчета оседания частиц размером 0,2 мкм. Суспензия хранится в стеклянной колбе (рис. 2), снабженной отростком. За сутки перед началом опыта колбу встряхивают и отросток заполняется до метки суспензией. Через сутки (после оседания грубых неустойчивых частиц) всегда с одной и той же высоты отбирается небольшой объем суспензии, содержащей частицы анатаза примерно одного размера. Полученную монодисперсную суспензию разбавляли дистиллированной водой до нужной концентрации и вводили коагулирующую добавку. После этого смесь помещали в кювету прибора, с помощью которого регистрируется изменение оптической плотности системы во времени.

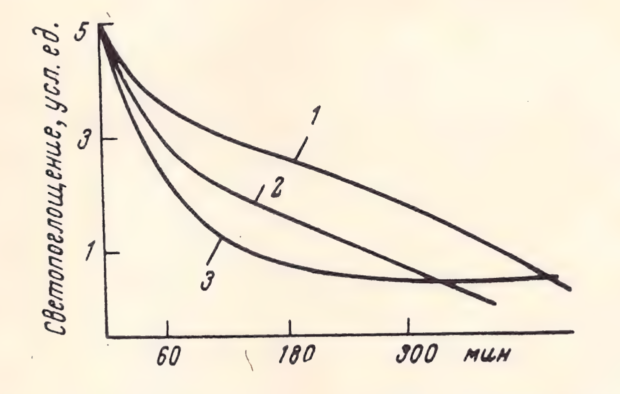


Рис. 3. Кинетические кривые коагуляции суспензии двуокиси титана без перемешивания (*1*), при перемешивании одним стеклянным шариком диаметром 0,8 мм (*2*) и двумя стеклянными шариками диаметром 2 мм (*3*).

* Вращение кюветы ранее было использовано В. К. Коноваловым.

На рис. 3 показано влияние перемешивания на скорость коагуляции водных суспензий двуокиси титана (концентрация $5{,}43 \cdot 10^{-2}$ г/л, размер частиц 0,06 мкм, что соответствует оптической плотности 0,500) при толщине кюветы 5 мм. Концентрация хлористого алюминия $4{,}67 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Длина волны света 550 нм. Перемешивание осуществлялось с помощью стеклянных шариков, помещенных во вращающуюся кювету. Видно, что с увеличением интенсивности перемешивания значительно возрастает скорость коагуляции частиц. Интересно, что по данным Смолуховского, Туорила, Мюллера*, влияние перемешивания существенно лишь при коагуляции частиц размером >1 мкм.

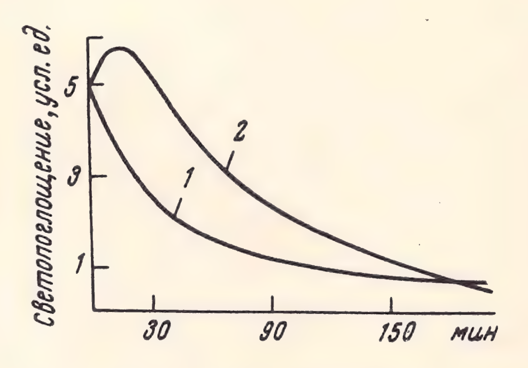


Рис. 4. Кинетические кривые коагуляции суспензии двуокиси титана монодисперсной (*1*) и полидисперсной (*2*).

Непрерывная регистрация изменения оптической плотности во времени позволяет обнаружить влияние степени однородности суспензии на скорость коагуляции. На рис. 4 представлены кинетические кривые коагуляции двух образцов анатазной двуокиси титана. Коагуляция второго образца сопровождается (в отличие от первого) некоторым начальным повышением оптической плотности, которое объясняется коагуляцией релеевских частиц.

* Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М., Издатинлит, 1955, с. 406.

УДК 667.622.118.22:620.168.336

Центрифугальный метод дисперсионного анализа двуокиси титана

(Краткое сообщение)

А. И. ХАКОНОВ

(Крымский завод двуокиси титана)

В основу разработки экспресс-метода определения размеров частиц пигментов был положен [1, с. 87] центрифугальный метод Н. Н. Цюрупы, который дает формулу для определения коэффициента дисперсности r_0:

$$r_0^2 = K\frac{\lg\dfrac{h+x}{x}}{\tau_0}; \qquad K = \frac{15,5}{m^2}\cdot\frac{\eta}{d-d_0}$$

где r_0 — коэффициент дисперсности, мкм; K — константа уравнения; τ_0—константа [1], мин; h — расстояние от поверхности жидкости до плоскости наблюдения, см; x — расстояние от центра вращения центрифуги до поверхности жидкости, см; m — число тысяч оборотов центрифуги в мин; m — вязкость среды, сП; d и d_0 — плотности твердой фазы и среды, г/см^3, соответственно.

Коэффициент дисперсности связан с наивероятнейшим радиусом $r_н$ и максимальным радиусом $r_м$ соотношением [1]:

$$r_н = \frac{r_0}{2,24}; \qquad r_м = 3r_0$$

Для центрифугального анализа была применена пробирочная центрифуга ЦЛК-1.

Суспензию для анализа готовили следующим образом: 2—10 мг пигментной TiO_2 или метатитановой кислоты (МТК) перетирали с одной каплей 5%-ного раствора гексаметафосфата натрия (ГМФН) в течение 5 мин в фарфоровой чашечке, добавляли 2 мл 5%-ного раствора ГМФН и снова перетирали 5 мин, затем смесь переводили в стакан, доводили объем до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Согласно данным [2, 3], применение ГМФН в седиментационном анализе обеспечивает эффективное диспергирование образцов пигмента и МТК до первичных частиц или мицелл соответственно.

Пробу суспензии отбирали в кювету длиной 1 см и измеряли оптическую плотность на ФЭК-60 (светофильтр № 4). Стеклянные пробирки с плоскими днищами заполняли исследуемой суспензией (6 мл) и центрифугировали в течение 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14 мин (1000 об/мин). После центрифугирования по 5 мл суспензии осторожно сливали в измерительные кюветы и измеряли оптические плотности. По найденным значениям $\Delta D = D_0 - D_\tau$ строили прямую в координатах $\frac{\tau}{\Delta D}$—τ и определяли значение τ_0, затем по приведенному выше уравнению находили коэффициент дисперсности.

В качестве иллюстрации приведем пример дисперсионного анализа образца импортного рутила. Концентрация суспензии 30 мг/л. Исходные данные: $\eta = 0,8937$; $d = 4,2$; $d_0 = 0,9970$; $x = 9,15$; $h = 4,10$; $K = 4,32$ (найдено по уравнению).

τ, мин	D_τ	ΔD	τ/ΔD	τ, мин	D	ΔD	τ/ΔD
0	0,354	0	—	8	0,230	0,124	64,5
2	0,311	0,043	46,5	10	0,211	0,143	70,0
4	0,278	0,076	52,6	12	0,196	0,158	76,0
6	0,251	0,103	58,2	14	0,184	0,170	82,3

Построив прямую в координатах $\tau/\Delta D$—τ, находим: $\tau_0/D_m = 41$; $\Delta D_m = 0,339$; $\tau_0 = 41\cdot 0,339 = 13,89$.

По исходным и полученным данным вычисляем значение r_0:

$$r_0^2 = \frac{K\lg\dfrac{9,15+4,10}{9,15}}{13,89} = 0,049;$$

$$r_0 = \sqrt{0,049} = 0,222 \text{ мкм}$$

$$r_н = \frac{0,222}{2,24} = 0,099 \text{ мкм}; \qquad r_м = 3\cdot 0,222 = 0,666 \text{ мкм}$$

В таблице приведены значения r_0, полученные предлагаемым методом, методом седиментационной турбидиметрии [2] и методом непрерывного взвешивания осадка [1].

Образец	Коэффициент дисперсности, мкм		
	Предлагаемый метод	Метод [2]	Метод [1]
Рутил (импортный)	0,222	0,214	0,228
Рутил (импортный)	0,239	0,243	0,232
Анатаз (импортный)	0,246	0,240	0,252
Анатаз	0,272	0,277	0,268
МТК	0,411	0,402	0,420

Предлагаемый метод позволяет быстро и достаточно точно контролировать размеры частиц на всех стадиях процесса производства пигментной TiO_2. Ошибка опыта не более ±5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1963.
2. Долматов Ю. Д. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 2, с. 50—52.
3. Рискин И. В., Калинская Т. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 1, с. 41—44.

УДК 543.253:667.629.3:546.815+546.711

Полярографическое определение свинца и марганца в сиккативах

(*Краткое сообщение*)

С. И. МОРОЗОВА, Б. П. ЖАНТАЛАЙ, М. Я. ПРИЖИМОВА

(ОКБ синтетических продуктов, Северодонецк)

Методы определения содержания металлов в свинцово-марганцевых сиккативах [1, с. 312—315; 2, с. 237—238] описаны в литературе. Однако они длительны, трудоемки и недостаточно точны. Поэтому возникла необходимость в разработке новых, быстрых, высокочувствительных и надежных методов.

С этой целью мы воспользовались полярографическим методом анализа свинца и марганца [3, с. 218, 316, 349; 4], но с целью устранения влияния органической части сиккатива и ускорения подготовки пробы к анализу нами был изучен процесс минерализации проб и выбраны условия полярографирования.

Опыты проводились на полярографе LP-60 (Чехословакия) в термостатированной полярографической ячейке с ртутным капельным электродом*; в качестве электрода сравнения применяли каломельный насыщенный электрод.

Испытанию подвергались свинцово-марганцевые сиккативы: плавленый и жидкий № 64. В качестве реагентов использовали: серную кислоту ($d=1,84$), х. ч., хлорную кислоту, 60%-ный раствор, ч.д.а., соляную кислоту, 5 моль/л, «х. ч.», хлористый аммоний, 5 моль/л и гидроокись аммония, 5 моль/л.

Ход анализа. Навеску сиккатива ~0,05 г (с точностью до 0,0002 г) помещают в колбу Кьельдаля ($V=100$ мл), приливают 0,5 мл серной кислоты ($d=1,84$) и нагревают на песчаной бане (450—500 °C) до начала разложения H_2SO_4 (появление белых паров). Затем колбу снимают и, защитив лицо щитком, прибавляют 0,5 мл 60%-ного раствора $HClO_4$, после чего снова нагревают до осветления.

После охлаждения раствора к нему приливают 5 мл 5 н. раствора HCl для растворения осадка, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой (раствор № 1).

Определение свинца выполняют методом добавки стандарта. 5 мл раствора № 1 вносят в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 5 мл 5 н. раствора HCl, доводят до метки дистиллированной водой. 20 мл полученного раствора заливают в электролизер, дегазируют азотом 5 мин и снимают полярограмму в интервале напряжений от —0,2 до —0,6 В. Приливают стандартный раствор свинца в таком количестве, чтобы волна увеличилась в 1,5—2 раза, перемешивают, пропуская азот, и снова записывают полярограмму. Концентрацию (%) рассчитывают по известной формуле.

Определение марганца выполняют методом добавки стандарта. 5 мл раствора № 1 помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 5 мл 5М. раствора NH_4Cl и 5 мл 5М. раствора NH_4OH, доводят до метки дистиллированной водой. 20 мл полученного раствора заливают в полярографическую ячейку, 5 мин дегазируют азотом и записывают полярограмму в интервале напряжений от —1,2 до —1,8 В. Затем приливают стандартный раствор марганца в таком количестве, чтобы волна марганца увеличилась в 1,5—2,0 раза, перемешивают раствор, пропуская азот, и записывают полярограмму.

В таблице приведена статистическая обработка результатов анализа сиккатива № 64 на содержание свинца и марганца.

	n	$\bar{x}$, %	S^2	S	S_x	$\bar{x}\pm\varepsilon_\alpha$	W, %
Pb	5	3,5	0,00097	0,031	0,013	3,5±0,036	0,3
Mn	5	1,2	0,0008	0,028	0,012	1,2±0,033	1,0

Продолжительность анализа 45 мин. Методика была проверена при отработке технологии получения олифы «КО» с использованием плавленого свинцово-марганцевого сиккатива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Под ред. В. П. Ржехина, А. Г. Сергеева. Т. IV. Л., ВНИИЖ, 1963. 424 с.
2. Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. М., Госхимиздат, 1948. 384 с.
3. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959. 725 с.
4. Шайкинд С. П. ЖПХ, 1940, т. 13, с. 455.

* $m = 4,55$ мг/с, $\tau = 2,54$ с (в дистиллированной воде при разомкнутой цепи).

Оборудование, механизация и автоматизация

УДК 667.661.23

Установка для нанесения битумных мастик

Н. М. ДРУЖКИН, О. М. МАТВЕЕВ, В. Д. ПОЗДЕЕВ
(НПО «Лакокраспокрытие»)

В окрасочных цехах автомобильных, вагоностроительных и вагоноремонтных заводов значительные трудозатраты приходятся на работы по нанесению высоковязких материалов — мастик № 579, 213, 580, БПМ, АБК. Как правило, на этой операции требуется высокая производительность — 3—16 кг/мин.

В настоящее время на некоторых автомобильных заводах нанесение мастик производится иностранным оборудованием, но на большинстве предприятий используются пневматические распылители, работающие от красконагнетательного бака или шестеренчатых насосов. При этом везде мастики перед употреблением вынуждены разжижать, вводя 20—60% разбавителя (уайт-спирита, сольвента). Снижение вязкости изменяет реологические характеристики мастик, и, в первую очередь, уменьшает начальное напряжение сдвига, что приводит к стеканию нанесенного покрытия (Пк) с вертикальных поверхностей и потолка. Так же удлиняется продолжительность сушки и в пленке появляются пóры. Введение растворителя увеличивает затраты и значительно ухудшает условия труда.

Сравнительные эксплуатационные испытания автомобилей «Москвич 412», днища которых были покрыты неразведенной мастикой № 579 и разжиженной мастикой № 213, показали, что стойкость первого Пк значительно выше.

Все это привело к необходимости разработки установки для нанесения высоковязких материалов, в частности битумных мастик. Созданию конструкции предшествовали экспериментальные исследования вязкопластических свойств мастики № 579 и гидравлические расчеты, которые показали, что при производительности 12 кг/мин, давлении насоса не более 200 н/см² и длине шлангов (диаметром 25 мм) 15 м вязкость мастики не должна превышать 50 П.

Для обеспечения этой вязкости необходимо предварительно нагревать мастику до 50—60 °С (нагрев выше 80 °С приводит к конгломерации содержащегося в ней длинноволокнистого асбеста). Выбор нагревательного устройства можно провести по данным рис. 1, исходя из производственного цикла промышленного предприятия, внедряющего данную установку.

Основная трудность при создании установки состояла в правильном выборе насосной группы. Остановились на одновинтовом насосе типа 1В (ГОСТ 10057—62). Экспериментальная проверка показала возможность его использования при уменьшении производительности за счет постановки редуктора и клиноременной передачи с набором сменных шкивов, суммарное придаточное число которых обеспечивало производительность 10, 12, 16 кг/мин. Однако резиновая обойма оказалась нестойкой к воздействию растворителей и ее заменили специально прессованными обоймами из фторкаучуковых резин ИРП-1314 и ИРП-1225.

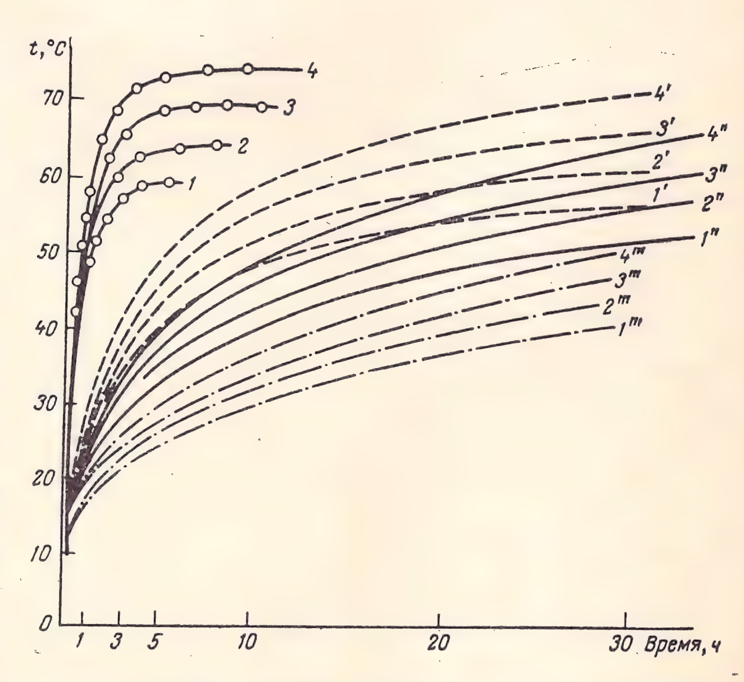


Рис. 1. Изменение средней температуры мастики от времени и температуры греющей воды для цилиндров разного диаметра (1—1'''—60 °С; 2—2'''—65 °С; 3—3'''—70 °С; 4—4'''—75 °С): 1—4 — диаметр 10 см; 1'—4' — диаметр 30 см; 1''—4'' — диаметр 45 см; 1'''—4''' — диаметр 80 см.

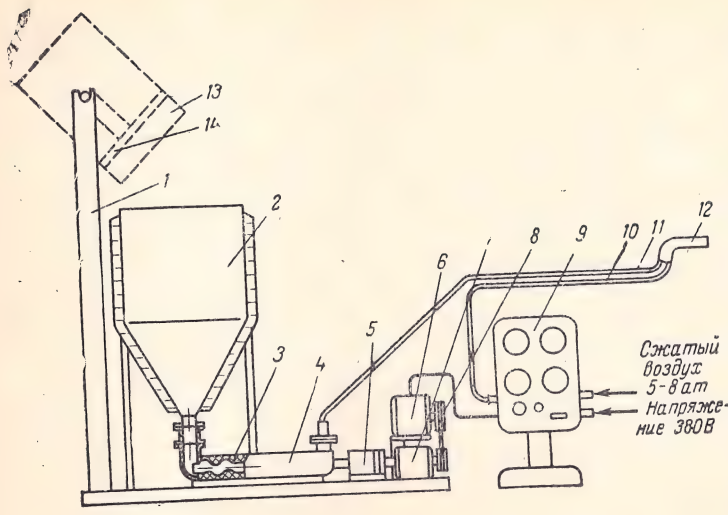


Рис. 2. Схема установки для нанесения мастики:

1 — загрузочное устройство; *2* — емкость с рубашкой; *3* — обойма насоса; *4* — одновинтовой насос; *5* — подшипник с муфтой сцепления; *6* — электродвигатель; *7* — редуктор; *8* — клиноременная передача со сменными шкивами; *9* — пульт управления; *10* — воздушный шланг; *11* — шланг для мастики; *12* — распылитель; *13* — бочка (тара для мастики); *14* — обхват.

Конструкция пневматического распылителя (Р) была разработана* специально для высоковязких мастик при больших расходах материала. Р обеспечивает качественное распыление мастики за счет внутреннего смешения струй мастики и воздуха при производительности до 16 кг/мин и давлении воздуха до 80 Н/см². Это подтвердили широкие лабораторные и заводские (на Калининском вагоностроительном заводе) испытания.

Ввиду больших ежедневных расходов мастики (до нескольких тонн) важно было решить вопрос механизированной выгрузки мастики из транспортировочной тары и загрузки ее в установку. Было определено, что мастика, подогретая до 60±10 °С в цилиндрической емкости, имеющей отношение высоты к диаметру <1,5, при угле наклона ее >45° вытекает без остатка. Таким образом, транспортировочной тарой для мастики могут быть стандартные бочки со съемной крышкой. В качестве грузоподъемного механизма с опрокидывателем следует использовать электротельферы во взрывобезопасном исполнении.

Установка для нанесения битумной мастики представлена на рис. 2. Емкость *2*, установленная на раме, представляет собой сосуд цилиндрической формы с коническим днищем (угол конусности не более 60°). Она соединяется с насосом коротким резиновым патрубком диаметром 80—100 мм. Емкость имеет рубашку для обогрева горячей водой. Насосная группа является агрегатом, состоящим из одновинтового насоса *4* марки 1В 20/10 с фторкаучуковой обоймой *3*, редуктора *7* и электродвигателя *6* марки КОМ 22-4 мощностью 2,8 кВт и числом оборотов 1420 об/мин. Валы редуктора и электродвигателя соединены клиноременной передачей *8*. Двигатель, редуктор и клиноременная передача закрыты кожухом с откидной крышкой. К нагнетательной полости насоса *4* подсоединяется шланг *11* из фторкаучуковой резины, по которому мастика подается к Р.

Пульт управления *9* представляет собой шкаф, на передней панели которого размещены рукоятки переключателя, сигнальная лампа, два электроконтактных манометра давлением 10 кгс/см² и один — давлением 25 кгс/см², и кнопки управления.

Распылитель *12* внутреннего смешения состоит из корпуса, выполненного из алюминиевого сплава, головки, курка, запорных клапанов для воздуха и мастики и подсоединительных штуцеров. При нажатии на курок сначала открывается воздушный клапан, затем материальный. Включение насоса сблокировано с работой Р. При открытии воздушного клапана на Р включается двигатель насоса, при закрытии — отключается.

Загрузочное устройство включает две стойки *1* с ложементами и обхват *14*, закрепляемый на бочке с двумя цапфами. Мастика, находящаяся в транспортировочной таре и нагретая до 60 °С в водяной ванне, электротельфером с помощью обхвата устанавливается на стойки *1*. При опускании троса тара переворачивается и мастика перегружается в емкость *2* установки.

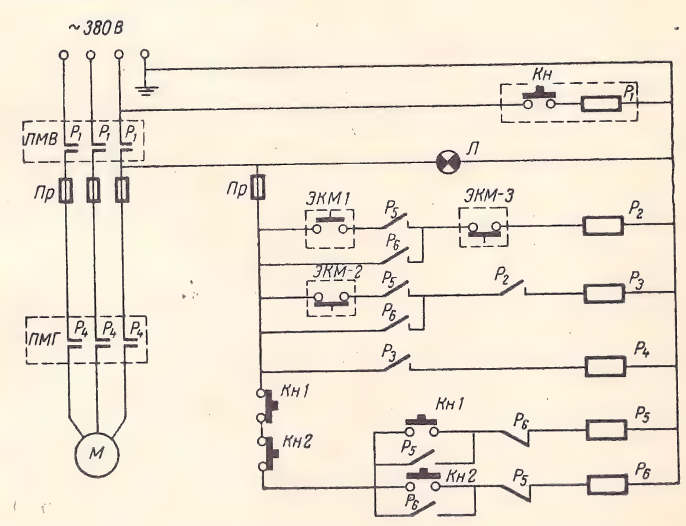


Рис. 3. Электрическая схема управления установкой.

Управление установкой производится с помощью пульта, принципиальная схема которого показана на рис. 3. Схемой предусмотрено два режима работы установки — автоматический и ручной. После нажатия кнопки *Кн* через реле P_1 замыкаются контакты магнитного пускателя ПМ, загорается сигнальная лампочка *Л* — установка готова к работе.

Автоматический режим осуществляется следующим образом. Нажатием кнопки *Кн1* через реле P_5 замыкаются контакты P_5. Контакты ЭКМ-1 разомкнуты давлением воздуха при закрытом воздушном клапане распылителя. При нажатии на курок Р воздух истекает через сопло и давление при этом падает на 0,2—0,3 ат. Контакты ЭКМ-1 замыкаются, срабатывают реле P_2, P_3, P_4 и замыкаются контакты P_4 магнитного пускателя ПМЕ, двигатель насоса начинает работать и мастика поступает на

* Дружкин Н. М. и др. Авт. свид. 330885. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 9, с. 22.

распыление. При перекрывании клапана давление в системе повышается; размыкаются контакты ЭКМ-1, подача мастики прекращается (ЭКМ-2 дублирует работу ЭКМ-1). Автоматический цикл позволяет дистанционно управлять установкой, что очень удобно в производственных условиях.

Ручной режим работы осуществляется нажатием кнопки *Кн2*. В этом случае при закрытии обоих клапанов Р повышением давления в материальной системе разрываются контакты предельного давления ЭКМ-3 и двигатель насоса отключается, но вся система находится под давлением. При открытии клапанов Р мастика вытекает через сопло, давление ее понижается, контакты ЭКМ-3 замыкаются и двигатель насоса начинает работать, подавая мастику на распыление. По окончании работы установки осуществляется промывка гидравлической системы горячей водой.

Техническая характеристика установки

Производительность, кг/мин	8—12
Рабочее давление мастики, Н/см², не более	220
Рабочее давление воздуха на распыление, Н/см²	50—80
Температура мастики в рабочей емкости, °С	60±10
Количество мастики в рабочей емкости, кг	500
Длина шлангов, м	15
Мощность электродвигателя, кВт	2,6
Напряжение, В	380
Габариты установки, м	2×1,5×3
Масса установки, кг	800

Установка выполнена во взрывобезопасном исполнении В2Г для работы во взрывоопасных помещениях. Она выпускается опытным заводом НПО «Лакокраспокрытие», г. Хотьково Моск. обл.

УДК 621.926.34

Мощность, потребляемая шаровой мельницей при диспергировании пигментов в пленкообразующих, и степень заполнения материалом барабана

В. П. ВАРЛАМОВ

(НПО «Лакокраска», Ленинград)

Известно [1, 2], что характер движения мелющих тел в шаровой мельнице в основном определяется скоростью вращения барабана шаровой мельницы $n_б$, степенью его заполнения шарами $\varphi_ш$ и степенью их скольжения $K_{ск}$. Так называемый лавинообразный режим применяется для диспергирования пигментов в пленкообразующих (рис. 1).

Работу мельницы принято оценивать по двум показателям: эффективности и производительности [1]. При диспергировании пигментов, кроме $n_б$ и $\varphi_ш$ на производительность существенное влияние оказывает степень заполнения барабана материалом $\varphi_м$, под которой принято понимать [2] объемное количество загружаемого материала, выраженное в процентах от объема пустот между шарами. Установлено, что объем пустот $\varphi_п$ составляет около 40% от объема шаров, независимо от их диаметра.

Очевидно, что $\varphi_м$ не повлияет на потребляемую шаровой мельницей мощность в том случае, если материал во время вращения барабана будет находиться в горизонтальном положении, т. е. будет успевать перетекать через пустоты между шарами в секторе *АВД* (см. рис. 1).

Рассмотрим на примере работы широко эксплуатируемых в лакокрасочной промышленности шаровых мельниц Kefama емкостью $V_б=4000$ л ($D_{вн}=1{,}68$ м, $L_{вн}=1{,}73$ м), как расположен материал в барабане при принятых режимах диспергирования, т. е. при $n_б=65\%$ от $n_{кр.т}$ (21 об/мин), $\varphi_ш=25\%$ (металлические шары диаметром 30 мм) и $\varphi_м=300\%$.

Объем загрузки материала составит

$$V'_м=\varphi_ш\cdot V_б\cdot\varphi_п\cdot\varphi_м=1200 \text{ л}$$

Вскоре после пуска мельницы шары за счет трения развернутся от горизонтального положения на угол $\Theta=42°$ [3] и займут положение, определяемое сектором *АЕД*. На рис. 1 сектор $АВД=S_ш$ обозначает место нахождения части шаров над горизонтальной линией; сектор $СВЕ=S_м$ — место основной части загруженного материала; сектор $ДВЕ=S_{ш,м}$ — той части шаров, в пустотах между которыми находится материал во время всего периода диспергирования.

Предположим, что в начальный период диспергирования часть жидкой фазы загрузки находится в пустотах между шарами в секторе *АЕД*, а оставшаяся часть жидкой фазы займет горизонтальное положение, определяемое сектором *ВСЕ*. Для Kefama емкостью 4000 л площадь сектора шаровой загрузки $АЕД=S'_ш=0{,}578$ м², а длина хорды $АЕ=L_ш=1{,}50$ м; площадь сектора загрузки материала $СЕД=S'_м=0{,}693$ м², а длина хорды $ДС=L_м=1{,}55$ м.

Определяем графическим методом величину сектора шаровой загрузки, находящейся выше горизонтальной линии *ДС*: $S_ш=АВД=0{,}224$ м². Тогда

объем жидкой фазы загрузки, находящейся между шарами в этом секторе, составит: $V'_м = 0{,}156 \cdot 10^6$ см³.

Площадь сечения шаров, через которую жидкая фаза загрузки должна перетекать, чтобы занять горизонтальное положение: $S''_ш = ВД \cdot L_{вн} = 9{,}5 \cdot 10^3$ см².

Оборачиваемость шаровой загрузки $n_ш$ составит:

$$n_ш = \frac{n_б}{K_{ск}} = 0,135 \text{ об/с}$$

где $K_{ск} = 2{,}59$ [4].

В этом случае максимальное время t перемещения шара между точками $Д$ и $А$ при $АД = 0{,}7$ м составит 0,98 с. Очевидно, что за это время весь $V'_м$ должен перетечь через пустоты, чтобы жидкая фаза во время вращения барабана находилась в горизонтальном положении и не влияла на потребляемую шаровой мельницей мощность. В этом случае расчетное количество протекающей в секунду жидкой фазы: $Q_р = V'_м : t = 1{,}59 \cdot 10^5$ см³/с.

По формуле Козени [5] определим, каким должно быть минимальное давление столба пасты эмали ПФ-133 красной, имеющей вязкость в начальный период диспергирования 370 сП (порядка 90 с по ВЗ-4), чтобы обеспечить расчетную производительность $Q_р$ при перетекании эмали.

Формула Козени для перетекания жидкости через поры (пустоты) имеет вид:

$$Q = 10,22 \frac{P \cdot d^2 \cdot S_ш}{\mu \cdot h \cdot \sigma}, \text{ см}^3/\text{с}$$

где P — давление столба жидкой фазы, см. вод. ст.; d — диаметр шаров, см; $S_ш$ — площадь сечения шаров, через которую протекает жидкая фаза, см²; μ — вязкость жидкой фазы, П; h — наибольшая длина по́ры, см; $\sigma_1 = 7{,}08 \cdot 10^{-2}$ [5] — коэффициент, зависящий от порозности «m» (в нашем случае $m = 1 - V_2/V_1 = 0{,}4$, где V_1 — объем шаров с учетом объема пустот, V_2 — собственный объем шаров, м³).

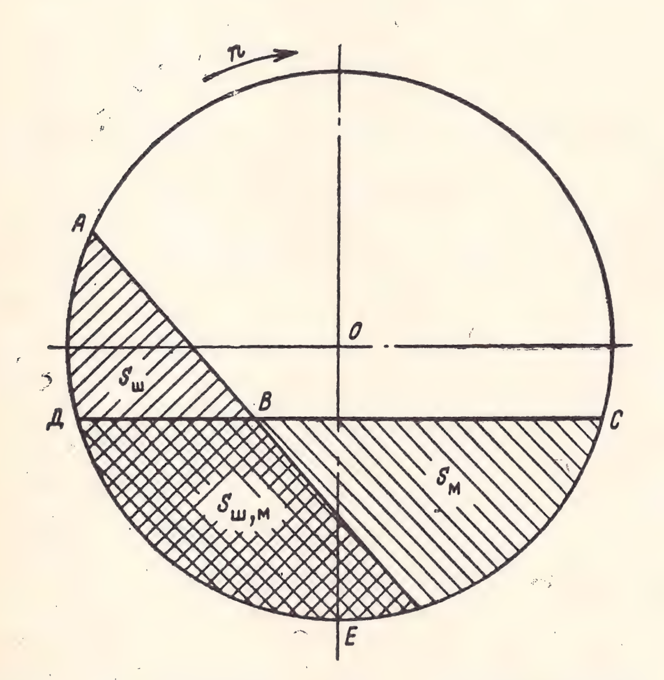


Рис. 1. Схема расположения шаров и материала при лавинообразном режиме работы шаровой мельницы.

Наибольший путь перетекания жидкой фазы загрузки (длина по́ры), определенный графическим методом, в нашем случае равен 63 см. С учетом плотности жидкой фазы $\delta = 0{,}92$ г/см³ величина P, определяемая из формулы Козени, составит 3,2 см вод. ст.

Применяя метод расчета последовательного приближения, с учетом разности высоты жидкой фазы, находящейся в по́рах шаров, 3,2 см, графическим методом определяем объем шаровой загрузки $V'''_ш$, в порах (пустотах) которой находится жидкая фаза: $V''_ш = 2{,}76 \cdot 10^4$ см³. Объем жидкой фазы в этом объеме шаров $V''_м = 1{,}1 \cdot 10^4$ см³. Время перемещения шара по дуге при высоте перепада 3,2 см $t' = 0{,}06$ с, а $Q'_р = 1{,}83 \cdot 10^5$ см³/с. В этом случае перепад высот жидкости (расчетный) $P = 0{,}3$ см. С учетом перепада высот в 3,2 см вод. ст., масса жидкой фазы загрузки, находящейся выше горизонтали, $Q'_м = 10$ кг, что по отношению к массе всей загрузки материала составит 0,2%.

Аналогично доказывается нахождение жидкой фазы в горизонтальном положении для других $\varphi_м$. Следовательно, для принятых на практике вязкостей пигментных паст и режимов работы шаровой мельницы жидкая фаза загрузки будет практически находиться все время в горизонтальном положении. Увеличение $\varphi_м$ приведет к незначительному росту силы трения в цапфах, но из-за малого коэффициента трения качения подшипников ($f = 0{,}001$) возрастание потребляемой мощности в этом случае будет незначительным. Так, при $\varphi_ш = 25\%$ и $\varphi_м = 600\%$ $Q_м$ составит 2,21 т (мельница Kefama 4000 л), а сила трения — всего 2,2 кг. Дополнительный момент трения за счет массы материала при диаметре цапфы барабана $d_ц = 130$ мм $M_{тр} = 0{,}143$ кгм. Приращение ΔN потребляемой электродвигателем мощности [4] при этом будет:

$$\Delta N = \frac{M_{тр} \cdot n_б}{n_{э/д} \cdot 716,2 \cdot 1,36} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ кВт}$$

где $n_{э/д} = 1500$ об/мин.

При отнесении к полезной потребляемой мощности $N_п$ это приращение составит:

$$\frac{\Delta N}{N_п} \cdot 100 = 1,26 \cdot 10^{-2} \ \%$$

Такой величиной практически вполне можно пренебречь.

Экспериментально найдена зависимость изменения мощности, потребляемой опытно-промышленной шаровой мельницей емкостью 300 л, от степени $\varphi_м$ при $\varphi_ш = 25\%$ (металлические шары 30 мм). Как установлено, $N_п$ при изменении $\varphi_м$ в широких пределах (от 100 до 600%) остается практически постоянной, что подтверждает теоретические соображения о горизонтальном расположении материала в процессе диспергирования.

Неизменность $N_п$ при изменении $\varphi_м$ в широких пределах объясняется тем, что в силу **низких вязкостей пигментных паст** и малых скоростей вращения барабана шаровой мельницы, паста (в отличие от мелющих тел) не меняет своего расположения

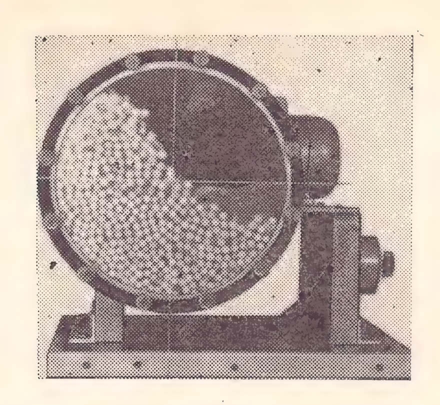


Рис. 2. Положение мелющих тел и глицерина в барабане шаровой мельницы (глицерин с вязкостью 300 сП, $n = 76\%$ от $n_{крит}$).

внутри барабана; находясь все время в горизонтальном положении, она не создает дополнительного момента вращения и не приводит к заметному увеличению потребляемой мощности.

Горизонтальное расположение низковязкой пигментной пасты в процессе диспергирования подтверждено экспериментами на лабораторной шаровой мельнице с прозрачной торцевой стенкой при ускоренной киносъемке (рис. 2). Так как динамика движения рабочих тел в барабане шаровой мельницы аналогична диспергатору ЛТИ-1 [3], вывод о горизонтальном расположении диспергируемого материала вполне применим и для диспергатора ЛТИ-1.

На основании теоретических положений и проведенных опытов доказано, что для низковязких пигментных паст и принятых режимов работы шаровых мельниц и диспергатора ЛТИ-1 увеличение степени заполнения шаровой мельницы материалом практически не сказывается на потребляемой приводным электродвигателем мощности. Исследованиями [6] установлена повышенная производительность диспергатора ЛТИ-1 при $\varphi_м = 300\%$ по сравнению с производительностью шаровой мельницы, а повышение $\varphi_м$ до 600% практически не снижает производительности диспергатора.

Результаты работы [6] и изложенной в данной статье открывают широкую возможность переделки эксплуатируемых лакокрасочными заводами шаровых мельниц на диспергатор ЛТИ-1 с сохранением кинематической схемы их привода; это существенно повысит производительность промышленных аппаратов. При такой переделке не следует опасаться перегрузок или поломок диспергатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев С. В., Зверевич В. В., Перов В. А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М., «Недра», 1966, с. 281—297.
2. Козулин Н. А., Горловский И. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. М., «Химия», 1968, с. 551—556.
3. Горловский И. А., Сакар А. Г. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 5, с. 57—59.
4. Варламов В. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 2, с. 56—60.
5. Лейбензон Л. С. Нефтепромысловая механика. Ч. II. Госгеонефтеиздат, 1934, с. 5—24.
6. Горловский И. А., Сакар А. Г., Варламов В. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 5, с. 66—67.

УДК 667.622.2:661.871:66.011

Некоторые вопросы аппаратурного оформления процесса синтеза марганцового фиолетового пигмента

| И. В. РИСКИН |, Е. И. ГЕРБИЛЬСКИЙ, А. К. КАШЕНЦЕВА, | С. А. МЕКШ |

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Марганцовый фиолетовый пигмент по химическому составу представляет собой двойной пирофосфат трехвалентного марганца и аммония. Яркий, красно-фиолетовый цвет, весьма высокая светостойкость позволяют применять его для производства художественных, фасадных красок, эмалей, для окрашивания пластмасс, подцветки титановых белил и т. д. Однако до настоящего времени пигмент в СССР практически не производится, что отчасти объясняется отсутствием аппаратурного решения процесса синтеза пигмента, а также трудностью выбора конструкционного материала: в рецептуру пигмента входит концентрированная (85—87%) фосфорная кислота*, агрессивность которой с повышением температуры значительно возрастает**.

Технология получения пигмента заключается в приготовлении шихты из двуокиси марганца, фосфата аммония и фосфорной кислоты и последующей термообработки ее при ~300 °С, выщелачивании полученного плава, промывке, фильтрации и сушке пигмента. Из всех стадий процесса затрудне-

* | Рискин И. В. |, Калинская Т. В., ЖПХ, 1967, т. 40, № 1, с. 19—30.

** Гербильский Е. И., | Рискин И. В. | «Защита металлов», 1968, т. 4, № 1, с. 27—30.

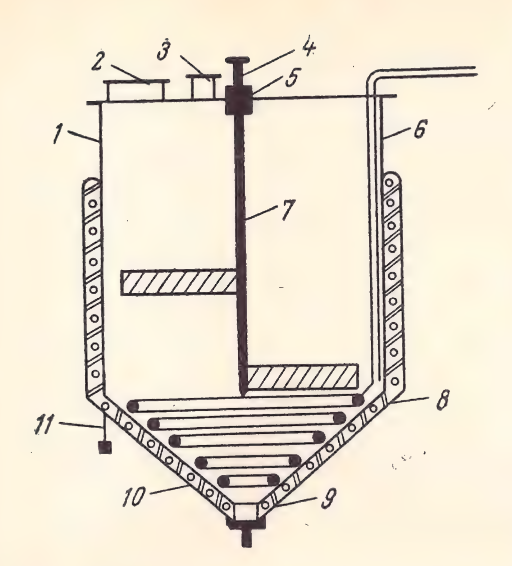


Схема аппарата для термообработки шихты:
1 — реактор; *2* — патрубок для загрузки шихты; *3* — патрубок для отвода реакционных газов; *4* — привод мешалки; *5* — сальниковое уплотнение; *6* — трубопровод для подачи воздуха; *7* — мешалка; *8* — барботер; *9* — донный спуск продукта; *10* — электроспираль; *11* — термопара.

ние вызывает лишь аппаратурное оформление стадии термообработки шихты. Наличие жидкой фазы и вызванная этим необходимость перемешивания шихты при прокаливании для устранения ее расслаивания обусловили выбор в качестве аппарата для термообработки реактора с мешалкой.

Процесс прокаливания изучали в реакторе (см. рисунок) из стали марки 1Х18Н9Т диаметром 200 и высотой 400 мм, с электрообогревом, мешалкой лопастного типа и спиральным барботером в коническом дне реактора (диаметр трубки — 18 мм, длина 1500 мм, 42 отверстия диаметром 2—3 мм). Барботер предназначен для дополнительного нагрева шихты горячим воздухом, а также охлаждения образующегося плава пигмента путем подачи в реактор холодного воздуха. Исследовалось влияние температуры и продолжительности ее подъема до рабочей, длительности процесса, а также количества и температуры горячего воздуха на качество получаемого пигмента.

Методика проведения опытов была следующей. Реагенты в последовательности: фосфорная кислота — двуокись марганца — фосфат аммония загружали в реактор при работающей мешалке (скорость вращения поддерживалась постоянной ~100 об/мин), затем включали обогрев и подавали горячий воздух, который не только ускорял нагрев, но также способствовал образованию более пористого и легко выщелачиваемого плава. В процессе опыта через 15—20 мин отбирались пробы для определения цвета пигмента.

Результаты опытов позволили определить оптимальные условия термообработки шихты и синтеза пигмента: температура 280—300 °С, длительность 2—3 ч, скорость подачи воздуха ~350—500 м³/м²·ч с температурой ~300 °С.

Дополнительным преимуществом использования реактора такой конструкции является возможность проведения последующих стадий процесса — выщелачивания и промывки в том же аппарате, что устраняет весьма трудоемкую операцию по выгрузке сухого спекшегося плава. После окончания термообработки в реактор через барботер подается холодный воздух для ускорения охлаждения плава, затем при ~100—150 °С плав заливается водой, выщелачивается и после промывки декантацией и фильтрацией направляется на сушку.

Одновременно с отработкой технологического режима термообработки шихты велись визуальные наблюдения за состоянием рабочей поверхности реактора, подвергавшейся агрессивному воздействию фосфорной кислоты. Было установлено, что испытуемая сталь 1Х18Н9Т не обладает достаточной стойкостью (глубокие следы коррозии).

Для выбора конструкционного материала испытывались образцы сталей 0Х21Н6М2Т, Х18Н12М2Т, 0Х23Н28М3Д3Т, Х23Н18 (для сравнения — сталь 1Х18Н9Т) в виде пластин площадью 10—15 см². Промытый спиртом и высушенный образец взвешивали, помещали в термостатированный стакан с шихтой пигмента и выдерживали в течение 2 ч при 300 °С. Затем образец извлекали, отмывали от пленки пигмента 0,1 н. раствором КОН, взвешивали и испытывали повторно. Скорость коррозии (м/см²·ч) исследованных материалов в условиях прокаливания шихты пигмента (I и II — первичные и повторные испытания) показана ниже:

	I	II
1Х18Н9Т	0,091	0,08
0Х21Н6М2Т	0,02	0,016
Х18Н12М2Т	0,012	0,01
Х23Н18	0,03	0,02
0Х23Н28М3Д3Т	0,0026	0,0025

Видно, что наиболее устойчивой в условиях опытов является сталь 0Х23Н28М3Д3Т, несколько уступают ей стали Х18Н12М2Т, 0Х21НМ2Т и Х23Н18; сталь 1Х18Н9Т имеет значительно меньшую стойкость.

Осмотр образцов после испытаний показывает, что они покрыты весьма значительной пленкой пигмента, которая, по-видимому, вместе с образующейся пленкой фосфатов тяжелых металлов (хрома, молибдена и др., входящих в состав сталей) проявляет защитное действие от коррозии. Для проверки этого предположения образцы подвергались многократным повторным испытаниям без удаления с их поверхности образовавшейся пленки (см. таблицу).

Марки стали	Скорость коррозии, мг/см²·ч		
	Однократное испытание	Трехкратное испытание	Пятикратное испытание
1Х18Н9Т	0,091	0,056	0,05
0Х21Н16М2Т	0,02	0,01	0,007
Х18Н12М2Т	0,012	0,005	0,002
Х23Н18	0,03	0,015	0,008
0Х23Н28М3Д3Т	0,0026	0,001	0,0004

Из таблицы видно, что скорость коррозии при повторных испытаниях снижается.

Проводились также испытания образцов на межкристаллитную коррозию. Постоянство омического сопротивления до и после коррозионных испытаний показало, что во всех случаях межкристаллитной коррозии не наблюдалось.

Таким образом, для изготовления промышленных аппаратов можно рекомендовать стали 0Х23Н28М3Д3Т, 0Х21Н6М2Т, Х18Н12М2Т, Х23Н18.

Обмен опытом

УДК 667.633.263.3:667.621.4/.5:002.69

Замена растительных масел в лакокрасочной продукции ЛПО «Лакокраска»

В. П. САВЧЕНКОВА, Т. С. ВИНОКУРОВА, А. Н. ФОКИНА

В объединении «Лакокраска» работы по замене пищевых масел, в первую очередь подсолнечного, в серийной лакокрасочной продукции начаты с 1966 года.

Первой продукцией, в которой подсолнечное масло заменили жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ), был лак ПФ-053 (разработка ЛПО «Лакокраска»), применяемый для сельхозэмалей ПФ-133. Лак ПФ-053 на основе ЖКТМ Братского ЛПК был освоен в производстве в 1968 году и до 1969 года выпускался отдельными партиями. В настоящее время этот лак выпускается с использованием ЖКТМ только марки «Г» Братского ЛПК в небольшом количестве, поскольку жирные кислоты таллового масла используются пока в основном по прямому назначению.

ЖКТМ были использованы также в рецептуре лака ПФ-060, применяемого для эмали ПФ-115. Отработка рецептуры и технологии изготовления этого лака производилась в производственных условиях.

Было установлено, что эмали ПФ-115 и ПФ-133 (на лаках с ЖКТМ) имели улучшенные показатели по твердости и глянцу пленок.

В случае замены подсолнечного масла ЖКТМ в глифталевой смоле 188 (разработка Львовского ЛКЗ) улучшатся такие показатели, как цвет и твердость пленок.

Несмотря на огромную заинтересованность Объединения в изготовлении этой смолы на основе ЖКТМ, выпускать ее на этом виде сырья удается только периодически по той же причине, что и лак ПФ-053.

С 1969 года Объединение освоило выпуск паркетного лака ПФ-231. (разработка Опытного завода ГИПИ ЛКП), в котором жирные кислоты подсолнечного масла как очень дефицитное сырье полностью заменены ЖКТМ.

С применением ЖКТМ разработана рецептура и освоена в производственных условиях технология изготовления плавленого сиккатива 64-П, который также периодически выпускается на этом виде сырья.

Следует подчеркнуть, что при замене растительного масла ЖКТМ повышается качество продукции, снижается ее себестоимость за счет более дешевого сырья ЖКТМ по сравнению с подсолнечным маслом, а также улучшается технология.

Помимо ЖКТМ, в канифольсодержащей лакокрасочной продукции (лаки 4С и ПФ-020 — разработка ЛПО «Лакокраска») используется дистиллированное талловое масло (ДТМ). С 1971 года Объединение почти полностью выпускает эти лаки на основе ДТМ. На этом же сырье после отработки технологии с 1971 года выпускается лак ПФ-053, сиккатив плавленый 64-П (опытно-производственные партии) и с 1973 года глифталевый лак ГФ-046 (разработка Ярославского завода «Свободный труд»).

Хотя ДТМ является очень удобным и дешевым заменителем масла и канифоли, однако использование его представляет некоторые трудности, поскольку на заводы Объединения оно поступает с разных целлюлозно-бумажных предприятий страны и сильно отличается по качеству (содержание смоляных кислот колеблется от 8 до 40%, неомыляемых веществ — от 6 до 11%, цвет до 222—489 по иодометрической шкале).

Преимуществом применения ДТМ для синтеза канифольсодержащих алкидных лаков является одностадийный способ ведения технологического процесса (но не во всех случаях), сокращение его длительности, исключение или уменьшение объема дробления и загрузки канифоли. От применения ЖКТМ и ДТМ в вышеуказанной продукции, выпущенной Объединением «Лакокраска», за последние три года получен экономический эффект в размере 7,0 млн. руб. и достигнута экономия растительного масла (подсолнечного) в количестве 7,0 тыс. т.

В настоящее время с целью высвобождения касторового масла возникла необходимость получения нитроцеллюлозных материалов с новыми пластифицирующими и модифицирующими компонентами.

В ЛПО «Лакокраска» проведено исследование ряда опытных рецептур нитроэмалей НЦ-583 и ни-

тролаков НЦ-573 и НЦ-556, предназначенных для отделки кожи, нитроэмалей общего назначения НЦ-25; мебельного лака НЦ-222.

Для составления рецептур применялись различные пластификаторы: диоктилфталат, сложные эфиры триэтиленгликоля и синтетических жирных кислот (СЖК), синтетического жирного спирта и СЖК, пентаэритрита и СЖК марки П-3, триэтиленгликоля и фталевого ангидрида, высокомолекулярные нитропарафины НП-13, хлорпарафин ХП-470, монометиловые эфиры кислот соевого масла МЭС-9, эфиры на α-изопропил-β-изобутилакриловой кислоте и триэтиленгликоле, полиэфирные акриловые пластификаторы марки ПАС-22.

Из смол были опробованы: К-411-02, К-421-02, смола марки 102, алкидные смолы (на основе глицерина, этриола и *о*-фталевой кислоты, модифицированные СЖК и ДНК), а также акриловые, поливинилбутиральные, поливинилацетатные, циклогексаноформальдегидные, различные марки каучуков и полиакриламида.

В результате проведенных исследований для пластификации кожевенных лакокрасочных нитроцеллюлозных материалов предпочтение получил диоктилфталат. Он обеспечивает стабильность физико-механических показателей — прочности на разрыв и относительного удлинения в момент разрыва — в процессе эксплуатации покрытий на кожах, а также светостойкость покрытий. Диоктилфталат в рецептурах эмалей НЦ-583 применялся (в расчете на коллоксилин) в количествах 0,92—1,05 вес. ч., в рецептурах нитролаков НЦ-573 и НЦ-556 1,1—1,2 вес. ч.

Модифицирующими смолами для этих эмалей и лаков взамен резиловой № 80 служили К-411-02 и этриольнофталевая № 130, модифицированная СЖК. Смолу К-411-02, играющую роль стабилизатора нитроцеллюлозы, вводили в количестве 0,1 вес. ч. (в расчете на коллоксилин) во все кожевенные нитроматериалы, а смолу № 130—0,1—0,2 вес. ч.

Такое сочетание смол и пластификатора обеспечивает получение прочных и эластичных покрытий из нитроцеллюлозы по кожам, а также уменьшает падение вязкости эмалей при хранении в среднем на 25%. Применение хлорпарафина ХП-470 в кожевенных лаках и эмалях оказалось невозможным из-за его сравнительно низкой пластифицирующей способности.

В эмалях НЦ-25 хорошие результаты показали хлорпарафин ХП-470 и монометиловый эфир МЭС-9, которые вводились взамен всего количества касторового масла в типовой рецептуре. В лаке НЦ-222 и эмали НЦ-507 широко используется хлорпарафин ХП-470. Применение хлорпарафина в этих материалах разработано и освоено ЛПО «Лакокраска» в 1972 году.

Проведена работа по замене в нитроэмалях НЦ-25 глицеринового эфира канифоли на смолу циклогексанонформальдегидную в сочетании со смолой № 130. Последняя частично выполняет роль пластификатора. Поэтому количество касторового масла уменьшено в новых рецептурах по сравнению с типовыми почти в 2 раза.

В нитроэмалях НЦ-251, лаках НЦ-222 и НЦ-223 используется смола 188 на ЖКТМ.

В результате проведенной ЛПО «Лакокраска» работы по нитроцеллюлозным лакокрасочным материалам в 1973 году высвобождено 39,4 т касторового масла и 25 т кастероли.

УДК 629.114.2:620.197.6:667.661.9

Окраска узлов и деталей тракторов методом струйного облива

Н. А. МАСЛЯЕВ, А. И. ДУБОВИК, Б. Х. БЕРШАДСКАЯ, В. В. КОРЧАГИН,
В. С. ФРЕЙДЛИНА, А. И. ЯРОШ, Н. Н. СТУМБРА

(НИИТМ, Ростов-на-Дону; Алтайский тракторный завод, Рубцовск;
«Гипротрактеросельхозмаш», Харьков)

На Алтайском тракторном заводе Ростовским-на-Дону НИИТМ совместно с заводом отлажена и пущена в промышленную эксплуатацию линия окраски узлов и деталей тракторов методом струйного облива. Линия (проект «Гипротракторосельхозмаш») состоит из подвесного конвейера, 6-секционного струйного агрегата фосфатирования с конвекционной паровой сушильной камерой, двух окрасочных установок струйного облива (УСО) и двух терморадиационно-конвекционных сушильных камер с электрическим обогревом.

Основные показатели линии

Скорость конвейера, м/мин	
проектная	3,5
рабочая	2,5
Шаг подвесок (траверс длиной 0,8 м), м	1,28
Проем для прохода изделий (по всем агрегатам), м	0,9×2,3

Одной из особенностей линии является большая номенклатура окрашиваемых изделий — более

300 наименований. Их развеска осуществляется на специально разработанных подвесках трех типов, мелкие детали окрашиваются в связках.

Следует отметить простоту внедренной рецептуры фосфатирования для подготовки поверхности изделий под окраску. Состав (г/л): монофосфат цинка 40—45; нитрат натрия 40—45, пирофосфат натрия 1. Режимы: температура раствора 75—80 °С, давление струй 1,5—2,5 кгс/см², продолжительность 1—2 мин; общая кислотность 43—45 точек, вырабатываемость до 20 точек. Применяемые лакокрасочные материалы — грунтовка ГФ-020 и эмаль ПФ-133 темно-красная. УСО для грунтовки и окраски конструктивно одинаковы и представляют собой проходные камеры с превышением выходного проема над входным на 3,5 м. Пол-лоток в установках имеет *V*-образную форму с углом наклона 10° в сторону зоны облива; боковые стенки туннеля застеклены. Каждая УСО оборудована двумя системами пожаротушения — автоматической составом «3,5» и установкой паротушения с кнопочным включением.

Основные технические показатели УСО

Габаритные размеры, м	
Длина	42,0
Ширина	1,8
Высота на входе	4,2
Высота на выходе	7,7
Полный внутренний объем, м³	250
Длина парового туннеля, м	31,5
Емкость баков для лакокрасочного материала, м³	0,9
Общее количество сопел в контурах, шт.	86
Диаметр сопла, мм	6
Насосы краскоподачи, шт.	2
Число оборотов, об/мин	320
Производительность, м³/ч	24
Установленная мощность, кВт	58,2

Вентиляционная система имеет ряд оригинальных, отличных от получивших распространение [1, 2] конструктивных решений: завеса на выходе всасывающе-нагнетательного типа без выброса в атмосферу, скорость выпуска воздуха из нагнетательных коробов может достигать 12 м/с. При отладке завесы скорость выпуска воздуха установили 1,5 м/с, так как при бо́льших скоростях происходило выбивание паровоздушной смеси через входной проем даже при работающей со скоростью до 2 м/с всасывающей завесе. Системы рециркуляции и выброса избытка паровоздушной смеси в атмосферу выполнены раздельными, что имеет определенное преимущество перед совмещенным исполнением — независимость режима работы системы рециркуляции от вытяжной системы. Вытяжная вентиляция имеет вентилятор типа Ц9-57 № 4 производительностью 4000 м³/ч, который обеспечивает 16-кратный часовой обмен объема УСО. Всасывающий короб расположен вдоль лотка внутри туннеля.

Для окраски изделий в зоне облива установлено 6 контуров: по два стационарных боковых с каждой стороны и два с нижней краскоподачей, из них один неподвижный и один подвижный с пневматическим приводом. Боковые контуры разбиты по высоте на две самостоятельные секции, которые представляют собой коллекторы из трех вертикальных стояков с соплами (сопла круглые, шарнирные). Для удобства обслуживания контуров вдоль стен камеры облива установлены решетчатые настилы. Цепь конвейера защищена от попадания краски специальным кожухом.

Промывная система УСО выполнена в виде труб с щелевыми насадками, расположенными с двух сторон лотка туннеля. Из-за большой длины последнего промывная система разбита на 4 самостоятельных секции; кроме того, имеется специальная секция промывки стен зоны облива и лотка входного тамбура.

Все основные узлы гидросистемы — баки, насосы, фильтры и теплообменник размещены в приямке под установками. В системе краскоподачи каждой УСО предусмотрен резервный бак емкостью 0,8 м³ для перекачки краски (растворителя) на период чистки основных баков. Насосы краскоподачи (выполнены по чертежам «Гипротракторосельхозмаш») шестеренчатые с внутренним зацеплением типа ЗИЛ. Опыт эксплуатации такого типа насосов выявил ряд их преимуществ перед получившими большое распространение в системах краскоподачи УСО вихревыми ($n=1450$ об/мин) и особенно центробежными ($n=2800$ об/мин) типами насосов. Эти преимущества заключаются в меньшем вспенивании и расслаивании пигментной части лакокрасочного материала, а также в практическом отсутствии разогрева краски при длительной работе.

Для управления процессом окраски на каждой УСО установлено по 62 крана разных типов и назначения. Каждому крану присвоен свой номер и разработана рациональная система пользования ими, позволившая значительно упростить обслуживание установок. Например, положение кранов работающих контуров зоны облива определено при наладке и не требует частого изменения; включение — выключение контуров производится специальным краном на коллекторе и т. п.

При отладке УСО большое внимание было уделено полному прокрашиванию всей номенклатуры изделий и получению качественного по внешнему виду Пк. Лучшее прокрашивание было достигнуто изменением конструкции верхних контуров (рис. 1), что позволило увеличить обильность облива всего изделия. На качество Пк влияет располо-

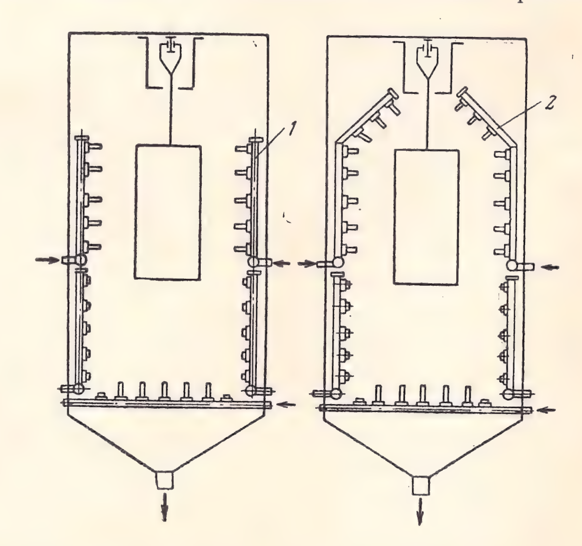


Рис. 1. Контуры облива верхние по проекту (*1*) и после переделки (*2*).

жение изделий на подвесках, температура поступающих на окраску изделий и вязкость материала. Образцы оптимальной развески, обеспечивающей полное стекание избытка краски и невозможность соприкосновения деталей, даны на рис. 2.

Экспериментально установлено, что максимальная температура окрашиваемых деталей — 35—40 °C. Чтобы обеспечить ее, пришлось снизить температуру сушки грунта со 140—150 °C по проекту до 80—90 °C, так как камеры охлаждения на линии не предусмотрены. Для поддержания требуемой вязкости краски на каждой УСО смонтирована специальная установка полуавтоматической непрерывной регулировки вязкости, разработанная НИИТМ [3].

Технологические параметры процесса окраски

Вязкость по ВЗ-4 при 20 °C, с	
грунтовки ГФ-020	14—17
эмали ПФ-133 темно-красной	16—19
Температура грунта и эмали, °C	18—25
Время облива, мин	1,25
Выдержка в парах растворителя, мин	12,6
Толщина комплексного покрытия, мкм	30—40
Растворитель	
для грунта	Ксилол
для эмали	Ксилол или его смесь с уайт-спиритом в соотношении 4:1—3:1
Режим сушки покрытий*	
Время, мин	16,8
Температура, °C	
для грунта	80—90
для эмали	140—150

* Регулировка температурного режима в сушильных камерах осуществляется машиной «АМУР-80» · платиновыми датчиками-термометрами сопротивления.

Внедрение описанной линии на Алтайском тракторном заводе позволило значительно повысить производительность труда, высвободить 22 рабочих, сократить расход грунта и эмали в среднем на 35%, улучшить качество покрытия, повысить культуру производства. Годовой экономический эффект от внедрения линии 41470 руб.

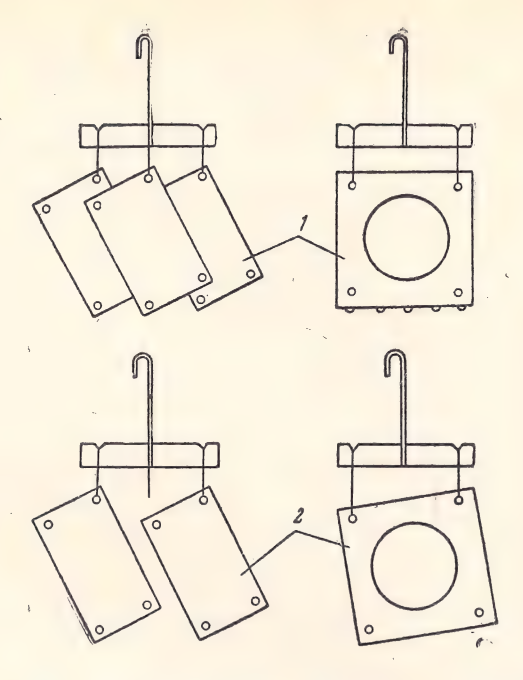


Рис. 2. Расположение изделий на подвесках неправильное (*1*) и правильное (*2*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Указания по проектированию и эксплуатации промышленных установок для окраски изделий методом струйного облива с последующей выдержкой в парах растворителей и методом безвоздушного распыления под высоким давлением с подогревом. М., «Московская правда», 1965, с. 10—11.
2. Альбом оборудования окрасочных цехов. М., «Химия», 1970, с. 122—132.
3. Масляев Н. А., Шаповальянц А. Г. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 3, с. 55—56.

УДК 667.5.019.23

Светостойкость новых эмалей МЛ-1110 для автомобильной промышленности

И. М. БЕДЕНКО, Е. А. КАНЕВСКАЯ, А. В. ЧЕРНЕТСКИЙ

(НПО, «Лакокраспокрытие», Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова)

Ярославским лакокрасочным заводом «Победа рабочих» выпущены новые автомобильные эмали МЛ-1110 различных расцветок. Эти эмали представляют собой суспензию пигментов в связующем, состоящем из смеси алкидных смол, меламиноформальдегидной смолы и добавок, улучшающих розлив. Они внедрены на ВАЗ для окраски кузовов легковых автомобилей «Жигули».

Испытания по расширенной программе комплексных покрытий (Пк), изготовленных по технологии ВАЗ из эмалей МЛ-1110 в сравнении с покрытиями из серийной эмали МЛ-12, показали, что по физико-механическим и защитным свойствам они не уступают серийным эмалям, а исходные декоративные свойства Пк из эмалей МЛ-1110 выше. Так, блеск покрытий из эмалей МЛ-1100 по фотоблескомеру ФБ-2 составляет не менее 60, а у покрытий из эмалей МЛ-12 — не менее 55.

Следует отметить, что к устойчивости декоративного вида Пк для автомобильной промышленности предъявляются повышенные требования, поэтому особый интерес представляло исследовать ее у Пк из новых эмалей МЛ-1100. Основным фактором, вызывающим изменение декоративных свойств Пк при эксплуатации в природных условиях, является солнечная радиация, главным образом ее ультрафиолетовая составляющая [1, 2].

Нами изучалась светостойкость пленок под влиянием света различного спектрального состава. Были взяты эмали МЛ-1110 различных расцветок: белая, светло-серая, темно-зеленая, темно-вишневая и черная*.

Источником света служила лампа ДРТ 1000, спектральный состав излучения которой регулировали с помощью фильтров БС-12, БС-4 и БС-5, последовательно отсекающих коротковолновое ультрафиолетовое излучение соответственно с 250, 290 и 310 нм. Интенсивность УФ излучения, измеренная ферриоксалатным актинометром по разработанной ранее методике [3], под фильтром БС-12 составляла $8{,}6\cdot10^{-2}$, под фильтром БС-4 $6{,}2\cdot10^{-2}$ и под фильтром БС-5 $3{,}9\cdot10^{-2}$ (кал/см²)·мин. Температура на уровне образцов по термометру с черной панелью составляла 50±3 °С.

В процессе старения контролировали изменение блеска с помощью блескомера ФБ-2 и изменение цвета Пк на автоматическом фильтрофотометре RFC-3 фирмы Opton (ФРГ), регистрирующем малые цветовые различия ΔE в единицах Мак-Адама [4].

Для исходных Пк были определены оптические свойства по методике, описанной ранее [5].

Изменение блеска покрытий под действием света различного спектрального состава показано на рис. 1, из которого видно, что последовательное исключение коротковолнового УФ излучения приводит к снижению скорости потери блеска для Пк всех расцветок, кроме черной. У черного Пк при старении под действием коротковолнового УФ излучения в течение 600 ч наблюдается увеличение блеска до 33% от исходного (рис. 1, *а*). Этот эффект можно объяснить пластифицирующим действием продуктов деструкции пленкообразующего

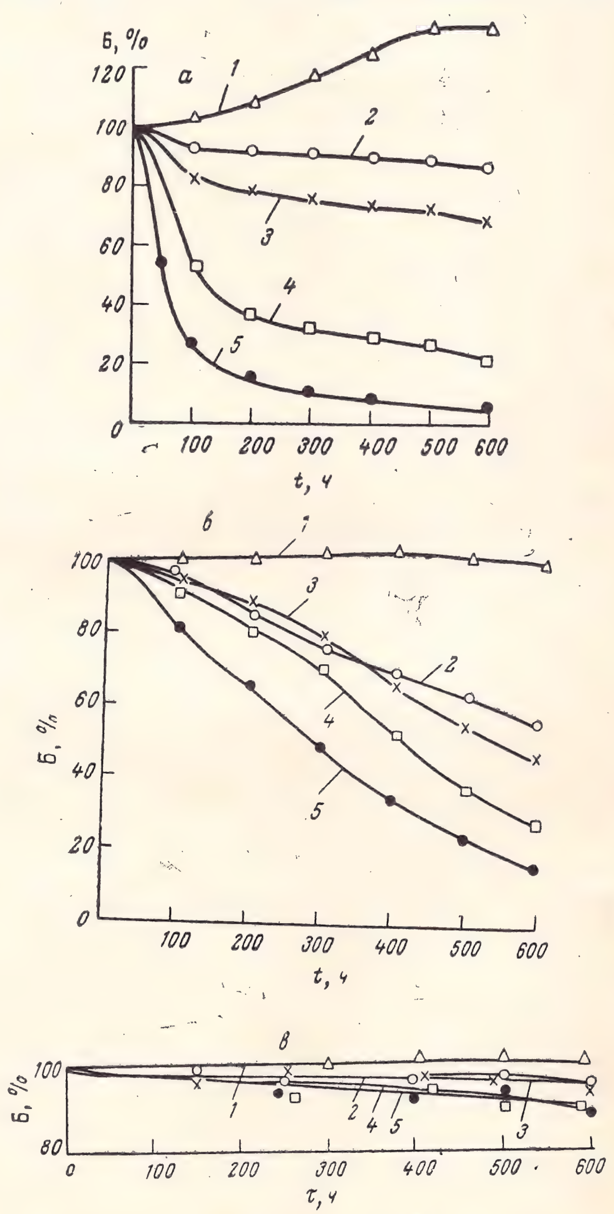


Рис. 1. Зависимость блеска (Б) покрытий эмалями МЛ-1110 различных расцветок (*а*—*в* — фильтры БС-12, БС-4 и БС-5 соответственно):

1 — черная; *2* — темно-вишневая; *3* — темно-зеленая; *4* — светло-серая; *5* — белая.

* Выражаем благодарность начальнику ЦЗЛ завода «Победа рабочих» А. Г. Грицевичу за предоставленные образцы эмалей.

на поверхностный слой пленки и повышением ее светостойкости вследствие избирательного инициирования процессов сшивания излучением с длинами волн ниже 290 нм [6]. По этим же причинам у Пк темно-вишневой и темно-зеленой расцветок снижение блеска при старении под фильтром БС-12 меньше, чем под фильтром БС-4.

Результаты определения ΔE и изменения цвета в баллах по ГОСТ 6992—68 после старения в течение 600 ч приведены в таблице*.

Цвет покрытия	БС-12		БС-4		БС-5	
	ΔE	Балл	ΔE	Балл	ΔE	Балл
Белый	4,9*	IV*	1,7	Видимых изменений нет	3,1	V
Светло-серый	9,2	II	0,6	То же	2,2	V
Темно-зеленый	8,7	III	2,9	IV	0,8	Видимых изменений нет
Темно-вишневый	7,2	IV	5,7	IV	1,7	V
Черный	11,5	III	2,9	IV	1,3	Видимых изменений нет

* Данные для 200 ч старения, так как Пк практически потеряло блеск

Таким образом, установлено, что повышение нижней границы спектрального состава излучения под фильтром БС-5 до 310 нм приводит к заметному снижению скорости потери блеска и повышению устойчивости цвета. В спектре солнечного излучения наиболее активным в отношении процессов светового разрушения этих Пк является диапазон длин волн 290—310 нм. По суммарной дозе излучения, действующей на Пк под фильтром БС-4 в течение 600 ч в области 290—310 нм, и суммарной ультрафиолетовой солнечной радиации с длинами волн ниже 315 нм за год [7, с. 104—109; 206—213] рассчитана ориентировочная продолжительность срока эксплуатации Пк в умеренном климате.

Ориентировочный срок службы покрытий МЛ-1110 до практически полной потери блеска ожидается не ниже 2,5 лет. Результаты испытаний Пк белой эмалью, изготовленных по технологии ВАЗ, в условиях умеренного климата показали, что в течение года блеск их не изменился, тогда как для МЛ-12 белой уменьшение блеска в этих условиях достигает 30%.

Как показали исследования оптических свойств Пк, результаты которых приведены на рис. 2 и 3, наибольшее количество энергии в УФ области спектра поглощают поверхностные слои Пк светлых расцветок, что определяет более быструю потерю блеска [5, 8]. Такое различие в энергетическом воздействии светового излучения обусловлено оптическими свойствами пигментов, а также их объемным содержанием [9]. Определение усредненного объемного содержания смесей пигментов (ОКП) по плотности пленок эмалей и их лаковых основ показало, что оно примерно составляет для белых Пк 10%, светло-серых 7,8%, темно-зеленых 5,6%, темно-вишневых 2,5% и черных 2,5%.

Из анализа предельных толщин Пк различных расцветок (см. рис. 3), вытекает, что в соответствии

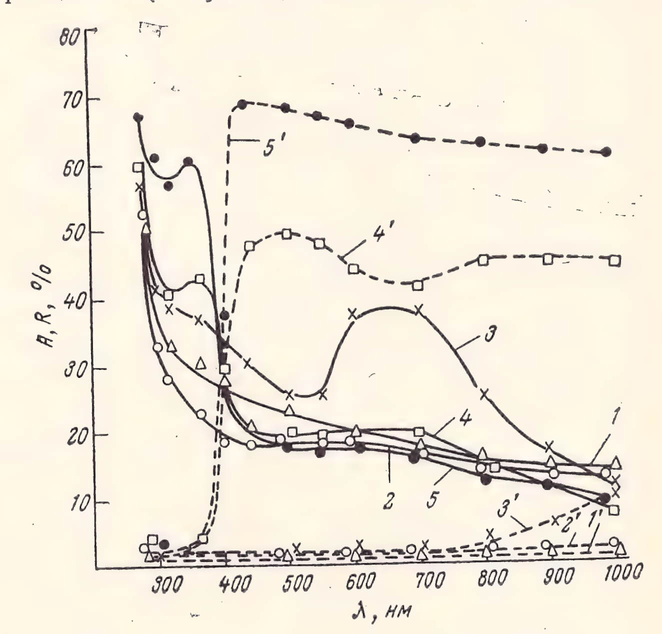


Рис. 2. Зависимость поглощенной энергии A (в % от падающей) и диффузного отражения R от длины волны для покрытий МЛ-1110 различных расцветок:

1, 1' — черная; *2, 2'* — темно-вишневая; *3, 3'* — темно-зеленая; *4, 4'* — светло-серая; *5, 5'* — белая.

с приведенными данными ОКП предельные толщины светлых эмалей значительно ниже, чем у темных.

Исследование устойчивости блеска ПК белой и светло-серой расцветок, ОКП в которых было

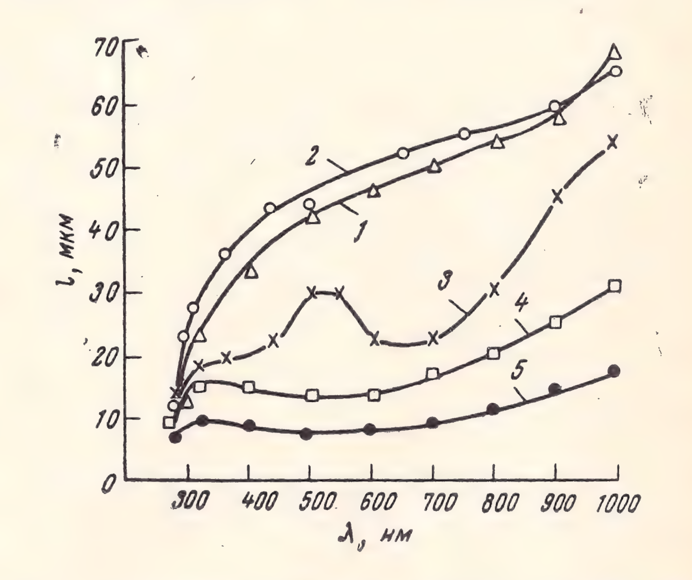


Рис. 3. Зависимость предельных толщин покрытий при T = 0,01% от длины волны падающего излучения для эмалей МЛ-1110 различных расцветок (*1—4* — см. рис. 1).

уменьшено вдвое путем разведения их основой эмали, показало, что уменьшение ОКП приводит к значительному повышению стойкости блеска.

* Выражаем благодарность сотрудникам ВНИИТЭ Е. Н. Владычиной и Н. В. Мельниковой за проведенные измерения цвета покрытий.

Толщина укрывающего слоя, определяемая по шахматной доске, для Пк белой расцветки составляет 20—24 мкм, черной — 17—20 мкм. Толщина однослойного покрытия, нанесенного при рабочей вязкости — 25—30 мкм. Если белую эмаль развести вдвое основой, то толщина укрывающего слоя по шахматной доске составит 28—30 мкм. Следовательно, для повышения устойчивости блеска возможно снижение объемной концентрации пигментов для эмалей светлых расцветок до определенной величины — это не приведет к увеличению количества слоев в комплексных покрытиях.

Проведенные исследования показали высокую светостойкость покрытий эмалями МЛ-1110 различных расцветок, превосходящую эмали МЛ-12*, а также возможность дальнейшего увеличения этого показателя путем снижения ОКП в светлых эмалях.

---

* Данные по МЛ-12 в связи с ограниченным объемом статьи не приводятся.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каневская Е. А. и др. В кн.: Лакокрасочные покрытия. М., «Химия», 1972, с. 246—254.
2. Беденко И. М., Каневская Е. А., Чернетский А. В. В кн.: Сборник научных работ. М., Заочный институт советской торговли, 1973, вып. 5, с. 90—97.
3. Беденко И. М., Каневская Е. А., Чернетский А. В. В кн.: Сборник научных работ. М., Заочный институт советской торговли, 1973, вып. 5, с. 85—90.
4. Применение цветоведения в текстильной промышленности (сборник статей). Ч. I. Под ред. Л. И. Беленького, Н. С. Овечкиса. М., «Индустрия», 1970, с. 213—215.
5. Каневская Е. А. и др. В кн.: Лакокрасочные покрытия. М., «Химия», 1972, с. 186—212.
6. Елисаветская И. В., Каневская Е. А., Михайловский Ю. Н. В кн.: Новое в технике и технологии покрытий. М., НИИТЭХИМ, 1972, вып. 4, с. 53—63.
7. Ультрафиолетовая радиация солнца и неба. Под ред. В. А. Белинского. М., МГУ, 1968. 227 с.
8. Войнова Н. Н., Каневская Е. А. В кн.: Новое в технике и технологии покрытий. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 2, с. 20—24.
9. Каневская Е. А., Щепилов А. М., Войнова Н. Н. В кн.: Новое в технике и технологии покрытий. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 2, с. 13—20.

УДК 678.026.37:667.6

Освоение производства электрофорезных грунтовок ФЛ-093 на резидроле ВА-133

(Краткое сообщение)

Т. Ф. КОВЫРЯЛОВА, О. А. НИВИНА, Н. В. КУЗНЕЦОВА, Ю. В. БИБИКОВ

(Завод «Победа рабочих», Ярославль)

На заводе освоено производство электрофорезных грунтовок ФЛ-093 красно-коричневого, серого и черного цветов по лицензии австрийской фирмы. Эти материалы применяются на автомобильных заводах для грунтования кузовов автомобилей. При нанесении их на кузов методом электроосаждения образуется плотная, беспористая, равномерная по всей поверхности пленка без потеков и пузырей. Одновременно окрашиваются и внутренние поверхности.

Первоначально грунты готовились на резидроле ВА-105. По качеству они полностью соответствовали первоначальным техническим требованиям, однако в процессе применения на автомобильных заводах была отмечена недостаточная проникающая способность грунта (6—8 см по методике «Фиат»). В результате этого для окраски труднодоступных внутренних мест кузова приходилось устанавливать большое количество дополнительных электродов.

С целью создания грунта с более высокой проникающей способностью были предложены рецептуры нового резидрола ВА-133 и грунтов ФЛ-093 на его основе (красно-коричневого и серого цветов). Рецептура грунтов также была несколько изменена: увеличено количество пигментов по отношению к резидролу, введены антикоррозионные пигменты — силикохромат свинца и хромат стронция.

Грунты перед применением нейтрализуются триэтиламином до рН 7,0—7,4 и разбавляются деминерализованной водой до концентрации $15 \pm 1\%$. Наносятся грунты при напряжении 220—320 В. Их проникающая способность (по методике «Фиат») составляет 12—13 см.

В настоящее время производство грунтовки ФЛ-093 на резидроле ВА-133 серийно освоено на заводе «Победа рабочих». Основной потребитель — Волжский автомобильный завод — дал положительный отзыв о качестве нового грунта красно-коричневого цвета. При применении его количество дополнительных электродов, вводимых в кузов, было значительно уменьшено.

Заводом «Победа рабочих» совместно с Ленинградским и Челябинским филиалами ГИПИ ЛКП и Омским институтом сажевой промышленности проводятся работы по замене импортных пигментов отечественными. В настоящее время получены положительные результаты по замене алюмосиликатного пигмента марки ASP-600 на отечественный каолин Глуховецкого каолинового комбината. Сили-

кохромат свинца и хромат стронция отечественного производства показали результаты, равноценные импортным образцам.

В лабораторных условиях дало положительные результаты применение опытного образца двуокиси титана, полученного с Челябинского филиала ГИПИ ЛКП, и образца сажи марки ПМ-90Э, полученного из Омского института сажевой промышленности.

Работы по использованию отечественных пигментов для электрофорезных грунтов на нашем заводе продолжаются.

УДК 543.876:666.291.3

Улучшение стабильности эмалей МЛ-197

(Краткое сообщение)

М. Д. ЛЕРМАН, И. Л. АРАНДТ, Н. Н. ЛАЗАРЕВА, Е. А. СТАРОСТИНА

(Завод «Победа рабочих», Ярославль)

Заводом «Победа рабочих» совместно с ГИПИ ЛКП разработаны рецептуры эмалей МЛ-197 горячей сушки (100 °C) для окраски автомобилей и освоено их производство. Эмали внедрены для окраски автомобиля «Жигули» на Волжском автомобильном заводе. При длительном хранении этих эмалей отмечались случаи значительного повышения вязкости и образования поверхностной пленки,

Образец	Вариант испытаний	Исходная вязкость, с	3 мес	6 мес
Эмаль МЛ-197 светло-голубая				
без добавок	I	73	73 с. Пленки нет, расслаивание, рыхлый осадок	Пленки нет, небольшой осадок
	II		2 мин 20 с. Тонкая пленка, осадок рыхлый, расслаивание	Толстая пленка
0,1% ЦГО	I	70	70 с. Пленки нет	77 с. Пленки нет
	II		2 мин 10 с. Рыхлый осадок, расслаивание пигмента	7 мин 43 с. Небольшой осадок
0,3% ЦГО	I	67	67 с. Пленки нет	70 с. Пленки нет
	II		2 мин. Расслаивание пигмента, осадок рыхлый	3 мин 3 с. Небольшой осадок
Эмаль МЛ-197 белая без добавок	I	60	64 с. Пленки нет, небольшой осадок	63 с. Пленки нет, расслаивание
	II		1 мин 45 с. Пленка	7 мин. Толстая пленка
0,1% ЦГО	I	58	58 с. Пленки нет, небольшое расслаивание	58 с. Пленки нет, расслаивание
	II		70 с. Рыхлый осадок	2 мин 24 с. Тонкая пленка
0,3% ЦГО	I	58	56 с. Пленки нет	56 с. Пленки нет
	II		58 с. Небольшое расслаивание	2 мин 10 с. Небольшое расслаивание
Эмаль МЛ-197 синяя без добавок	I	70	—	60 с. Пленки нет, расслаивание
	II		—	6 мин 57 с. Толстая пленка
0,1% ЦГО	I	65	—	50 с. Пленки нет, расслаивание
	II		—	3 мин 30 с. Осадка нет
0,3% ЦГО	I	65	—	50 с. Пленки нет, осадка нет
	II		—	3 мин 30 с. Расслаивание
Эмаль МЛ-197 темно-зеленая				
без добавок	I	76	90 с. Пленки нет	73 с. Пленки нет
	II		6 мин. Тонкая пленка, начало желатинизации	Желатинизация
0,3% ЦГО	I	66	66 с. Пленки нет	57 с. Пленки нет
	II		107 с. Пленки нет	6 мин 30 с. Пленки нет

что затрудняло их использование в производстве.

С целью улучшения стабильности эмалей было исследовано влияние добавок антиоксиданта — циклогексаноноксима в количестве 0,1 и 0,3% от массы эмали (в расчете на сухое вещество).

Испытания проводились на эмалях МЛ-197 четырех расцветок: белая, светло-голубая, темно-зеленая и синяя. Циклогексаноноксим (ЦГО) вводили в готовую эмаль в виде 20%-ного раствора в сольвенте.

Наблюдение за стабильностью (см. таблицу) проводили в течение 6 мес.

Каждый образец испытывался по 2 вариантам: в полностью заполненной, плотно укупоренной таре (I) и в банке, заполненной на 2/3 объема (II), с отверстием в крышке (для ускорения протекания полимеризационно-окислительных процессов).

Кроме стабильности, определяли внешний вид, блеск, розлив, твердость и атмосферостойкость на атмосферной станции завода в течение 12 мес. Все покрытия (с ЦГО и без добавок) хорошо сохраняют декоративные и защитные свойства. Отмечается едва заметные белесоватость и изменение цвета в сторону потемнения.

Эффективность действия добавки антиоксиданта была проверена при изготовлении опытных партий эмалей МЛ-197. Имеется положительное заключение Волжского автомобильного завода. С сентября 1972 года выпуск эмалей МЛ-197 производится с добавлением 0,1—0,2% циклогексаноноксима.

УДК 543.3:667.633.263.3

Опыт определения воды в лакокрасочных материалах по методу Фишера на лабораторном титраторе ЛТВ-375

(Краткое сообщение)

Т. А. ЕРМОЛАЕВА
(ГИПИ ЛКП)

В аналитической лаборатории ГИПИ ЛКП для определения воды в лакокрасочных материалах по методу Фишера был использован лабораторный титратор ЛТВ-375, разработанный Тбилисским специальным конструкторским бюро аналитического приборостроения (СКБ АП) в 1971—1972 гг.

Принцип работы прибора заключается в следующем: в измерительную ячейку вводят 10—15 мл растворителя (например, метанола) и оттитровывают присутствующую в нем воду, затем добавляют определенное количество анализируемого продукта. Автоматическая бюретка обеспечивает подачу реактива Фишера в измерительную ячейку. К электродам прибора приложено такое напряжение, которое вызывает их поляризацию, и через цепь индикаторных электродов ток не протекает. При появлении в конце титрования в растворе свободного иода происходит деполяризация индикаторных электродов и в цепи последних возникает ток, который измеряется контактным микроамперметром, подающим сигнал на прекращение поступления титруемого раствора. Счетчик автоматической бюретки показывает количество мл реактива Фишера, израсходованных на титрование. Содержание воды в анализируемом продукте рассчитывают по показанию счетчика автобюретки. Все операции титрования, кроме ввода пробы в ячейку, осуществляются автоматически в соответствии с инструкцией к прибору.

Использование титратора ЛТВ-375 значительно упрощает трудоемкий и утомительный процесс анализа и исключает контакт лаборанта с вредными парами реактива. Прибор может быть применен также для определения в синтетических смолах метилольных и других функциональных групп, которые дают количественную и стехиометрическую реакцию с образованием или поглощением воды в условиях, не препятствующих титрованию реактивом Фишера.

Техническая характеристика лабораторного титратора ЛТВ-375

Пределы определения содержания воды, %	0,001—100
Основная относительная погрешность, %	±10
Воспроизводимость, %	±3
Напряжение поляризации, мВ	10—1000
Выдержка времени от момента достижения точки эквивалентности, с	19—30
Объем бюретки, мл	10
Рабочий объем ячейки, мл	75
Напряжение электропитания, В	220±10%
Частота, Гц	50±2%
Потребляемая мощность, Вт	40
Габаритные размеры, мм	
блока индикации	230×170×180
автобюретки	535×174×245
мешалки	100×77×214

Стоимость прибора 1100 руб; изготовитель — опытный завод СКБ АП.

С заявками на приобретение прибора следует обращаться в Союзглавприбор через территориальное управление материально-технического снабжения (или союзные фондодержатели) или направлять с указанием платежно-отгрузочных реквизитов за подписью руководителя предприятия и главного бухгалтера в адрес СКБ АП (380090 Тбилиси-90, Кахетинское шоссе, д. 36).

Консультации по определению воды в различных лакокрасочных материалах методом Фишера с использованием лабораторного титратора ЛТВ-37 можно получить в аналитической лаборатории ГИПИ ЛКП.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 14870—69. Реактивы. Методы определения содержания воды.
2. ГОСТ 11736—68. Пластмассы. Метод определения содержания воды.
3. Дополнение к РС 572—66. Материалы лакокрасочные. Методы испытаний. Определение содержания воды методом электрометрического титрования по Фишеру.

Ответы на вопросы по применению лакокрасочных материалов

506. Вопрос. Какие материалы, кроме эмали КО-813, обладают стойкостью к кратковременному воздействию температуры до 500 °С?

Ответ. По имеющимся экспериментальным данным, кратковременный (до 10 мин) нагрев до 500 °С хорошо выдерживает двухслойное покрытие эмалью КО-88 серебристого цвета (МРТУ-6-02-293—64), нанесенной по опескоструенной поверхности.

507. Вопрос. Какой серийно выпускаемый лакокрасочный материал может быть использован для защиты внутренней поверхности дезинфекционных камер? Эти поверхности подвергаются попеременно воздействию паровоздушной смеси в сочетании с формальдегидом при 42—45 °С, 25%-ного раствора нашатырного спирта (150 мл на 1 м^3 объема камеры) при 50—55 °С (операция нейтрализации) и увлажненного горячего (80—98 °С) воздуха.

Ответ. Работами ВПК «Лакокраскопокрытие» установлено, что в подобных условиях хорошие результаты (срок эксплуатации до 2 лет) показало покрытие 3—4 слоями эмали ВЛ-515. Эмаль наносилась по опескоструенной, обезжиренной и пассивированной поверхности.

Режим сушки каждого слоя 1—2 ч при 100—120 °С; допускается междуслойная сушка при 15—23 °С в течение 3—4 ч.

508. Вопрос. Существуют ли материалы, стойкие при нанесении на внутренние поверхности электрофильтров?

Они эксплуатируются при воздействии агрессивных газов, водяных паров и пыли, содержащей до 30% растворимых сернокислых и галоидных соединений.

Ответ. Харьковским отделением НПО «Лакокраспокрытие» подобраны приведенные ниже покрытия для фильтров цементных заводов, стойкие в течение 2 лет в условиях эксплуатации, близких к указанным.

1. Эпокси-каменноугольное 5-слойное покрытие материалом следующего состава (вес. ч.):

Шпатлевка ЭП-00-10	100
Каменноугольный лак (бывш. кузбасс-лак)	30
Графит	10
Отвердитель № 1 (гексаметилендиамин)	10

2. Фуриловое 2-слойное покрытие составом (вес. ч.):

Лак Ф-1	100
Графит	50
Контакт Петрова	4

509. Вопрос. Можно ли производить окраску крупногабаритных изделий в сборочном цехе непосредственно на местах сборки, если специальная вентиляция отсутствует?

Ответ. В виде исключения (при наличии особого разрешения Госсанинспекции и инспекции ЦК профсоюза) окраска в сборочном цехе допускается. При этом необходимо соблюдение следующих условий:

1. Вести окрасочные операции в периоды, когда другие работы в цехе не производятся.

2. Проветривать помещение с помощью всех имеющихся в цехе систем вентиляции.

3. Снабдить маляров-пульверизаторщиков респираторами с принудительной подачей внутрь воздуха.

510. Вопрос. Можно ли заменить растворитель РС-1 растворителем Р-4 при разведении эмали ХВ-1120 (бывш. ПХВ-512) и лака ХВ-152 до рабочей вязкости?

Ответ. Да, такая замена допускается.

511. Вопрос. Имеются ли в ассортименте лакокрасочной продукции материалы с большим блеском, которыми можно окрашивать лыжи в яркие цвета?

Ответ. В настоящее время для окраски лыж применяют эмали МЧ-13 и МЧ-173 ярких расцветок. Для увеличения блеска покрытия по эмали следует нанести слой лака МЧ-52.

512. Вопрос. Какой водостойкий лакокрасочный материал рекомендуется для окраски алюминиевой лодки? Желательно, чтобы покрытие увеличивало скольжение лодки в воде.

Ответ. Таким требованиям отвечает система покрытия, состоящая из слоя фосфатирующей грунтовки ВЛ-23, 1—2 слоев эмали ЭП-51 и 1 слоя лака Э-4100.

513. Вопрос. Если деревянные водные лыжи окрашены эмалью ХВ-16, можно ли увеличить водостойкость покрытия?

Ответ. Да, можно: на эмаль ХВ-16 следует нанести слой лака ХСЛ. При этом улучшится и скольжение лыж по воде.

А. С. Крессова

Экономика и организация производства

УДК 667.6:[083.75]:331.876.21

Снижение расходных норм — важная задача социалистического соревнования

Н. В. КЛИМАЧЕВА, В. Н. КОЧАНОВ, З. Б. ВЕТУХНОВСКИЙ
(ГИПИ ЛКП, В/О «Союзкраска»)

Трудовые коллективы предприятий лакокрасочной промышленности приняли повышенные социалистические обязательства на 1974 год. Однако поиск новых форм и объектов социалистического соревнования, которые бы способствовали выполнению основной задачи — дать продукции больше, лучшего качества, с меньшими затратами — не прекращается.

В Обращении к партии, к советскому народу ЦК КПСС призывает работников всех отраслей народного хозяйства сосредоточить особое внимание в социалистическом соревновании на ускорении роста производительности труда, повышении эффективности общественного производства.

Одним из важнейших факторов повышения эффективности общественного производства является снижение материалоемкости продукции. Лакокрасочная промышленность является отраслью, где материалоемкость высока. Удельный вес стоимости сырья и материалов в себестоимости лакокрасочной продукции в настоящее время составляет 85—87%.

На производство лакокрасочной продукции расходуются дефицитные и дорогостоящие виды сырья, и сокращение их потерь только на 1% дает возможность получать в год около 1 млн. руб. экономии. Кроме того, снижение потерь является одним из основных резервов смягчения дефицита отдельных видов сырья в лакокрасочной промышленности.

Анализ заводских норм расхода сырья и материалов на 1974 год, проведенный В/О «Союзкраска» совместно с ГИПИ ЛКП с целью унификации этих норм и сокращения потребности дефицитных видов сырья, показал следующее:

1. На ряде заводов Объединения при изготовлении одноименных марок продукции на аналогичном оборудовании установлены разные нормы расхода, отличающиеся как по общему уровню затрат на 1 т готовой продукции, так и по расходу отдельных компонентов.

2. На однотипные марки продукции, производимые на одном заводе, планируются различные уровни технологических потерь.

3. Нередки случаи, когда на заводах, имеющих более прогрессивное оборудование, действуют более высокие нормы расхода сырья, чем на заводах с худшими условиями производства.

4. Одинаковые марки лаков и смол конденсационного типа имеют нормы расхода сырья, рассчитанные исходя из получения этих продуктов с разными сухими остатками.

Вышеуказанное можно проиллюстрировать данными табл. 1 по двум массовым видам лаков — 4с и ПФ-020 (при изготовлении их на подсолнечном масле).

Таблица 1

Заводы-изготовители	Норма расхода, кг/т	Метод производства	Емкость реакторов, м³	Теплоноситель
Лак 4с				
Лидский ЛКЗ	1080	Азеотропный	13,0	Электроиндукционный
ЛПО «Лакокраска»	1065,5	Блочный	2,5	Огневой
Львовский ЛКЗ	1080,0	»	2,0	»
Черкесский химзавод	1078,0	»	12,0	ВОТ
Завод «Красный Химик»	1058,0	»	3,0	Огневой
Лак ПФ-020				
Черкасский химзавод	1078,0	Блочный	12,0	ВОТ
Днепропетровский ЛКЗ	1060,0	»	10,0	»
ЛПО «Лакокраска»	1065,5	»	2,5	Огневой
Ташкентский ЛКЗ	1062,2	»	2,5	»
Химзавод им. Октябрьской Революции	1050,0	»	3,75	Газ
Завод «Красный Химик»	1075,0	»	3,0	Огневой

Разный уровень потерь сырья при работе на одинаковом оборудовании имеет место и по другим видам продукции (табл. 2).

Таблица 2

Заводы-изготовители	Общий расход сырья, кг на 1 т продукции			
	Эмаль ПФ-266 (на шаровых мельницах)	Нитро-эмаль № 507	Нитро-эмаль № 624а	Нитро-эмали НЦ-132 п
Рижский ЛКЗ	1019,3	—	—	—
Ташкентский ЛКЗ	1020,7	—	—	—
ЛПО «Лакокраска»	1025,0	1035,0	—	—
Минский ЛКЗ	1026,0	—	—	—
Химзавод им. Октябрьской революции	1035,0	—	—	—
Завод «Красный Химик»	1037,0	—	—	—
Черкесский химзавод	1040,0	—	—	1030,0
Львовский ЛКЗ	—	1018,8	—	1016,5
Завод «Победа рабочих»	—	1026,1	1024,8	—
Лидский ЛКЗ	—	1027,0	1050,0	—
Загорский ЛКЗ	—	1028,4	—	—
Днепропетровский ЛКЗ	—	1030,4	—	1028,0
Челябинский ЛКЗ	—	—	1035,4	от 1027,8 до 1034,4
Котовский ЛКЗ	—	—	1036,0	1026,7

Помимо разнобоя в уровне общих расходов сырья на одну тонну продукции, имеют место значительные отклонения в расходе отдельных одноименных видов сырья, что обусловливается как разным уровнем потерь, так и разницей в размерах сухих остатков, принятых при установлении норм. В табл. 3 приводятся результаты сопоставления заводских норм расхода некоторых видов сырья на лаки.

Таблица 3

Заводы-изготовители	Норма расхода, кг/т				
	Масло подсолнечное	Канифоль	Фталевый и малеиновый ангидриды	Глицерин (в пересчете на 100%-ный)	Пентаэритрит
Лак ГФ-046					
Котовский ЛКЗ	253,8	58,8	153,8	82,9	—
Днепропетровский ЛКЗ	277,1	64,3	168,5	90,7	—
Черкесский химзавод	280,5	64,0	166,2	91,0	—
Лак ПФ-020					
Химзавод им. Октябрьской революции	240,0	113,3	102,5	—	68,9
Черкесский химзавод	249,3	117,8	106,5	—	71,5
Ташкентский ЛКЗ	252,3	119,4	108,1	—	72,6
Рижский ЛКЗ	254,0	120,0	108,3	—	73,0
Днепропетровский ЛКЗ	271,4	127,2	116,6	—	78,4
Лак 4с					
Одесский ЛКЗ	235,0	110,6	98,7	—	66,5
Днепропетровский ЛКЗ	238,7	110,6	98,1	—	66,8
Завод «Красный Химик»	258,0	120,5	109,5	—	73,0
Лидский ЛКЗ	278,2	131,4	119,0	—	79,9
Черкесский химзавод	286,1	135,0	120,0	—	82,0

Аналогичные данные по эмали ПФ-218 белой приведены в табл. 4.

Таблица 4

Заводы-изготовители	Общая норма расхода, кг/т	В том числе		
		Лак ПФ-069	Двуокись титана	Тальк
ЛПО «Лакокраска»	1039,5	372,6	324,1	130,4
Днепропетровский ЛКЗ	1069,0	383,1	333,2	134,2

Примечание. На обоих заводах диспергирование производилось на бисерных мельницах емкостью 50 л.

Такое положение с нормами свидетельствует о том, что вопросы технического нормирования расхода сырья не находятся в центре внимания заводских коллективов и снижение норм сырья еще не стало важной задачей социалистического соревнования между предприятиями, цехами, бригадами.

В целях улучшения нормирования Всесоюзное объединение «Союзкраска» увеличило номенклатуру лакокрасочных материалов, по которым нормы расхода утверждаются Объединением, с 57 до 132 наименований; эти нормы были пересмотрены и унифицированы с целью доведения их до уровня, достигнутого передовыми заводами. Кроме того, заводам установлены задания по отдельным видам сырья, предусматривающие снижение затрат за счет сокращения расходных норм. Для выполнения этих заданий заводам необходимо в максимально короткие сроки пересмотреть те расходные нормы, которые утверждаются самими заводами.

В основу пересмотра и разработки норм расхода сырья по номенклатуре, утверждаемой В/О «Союзкраска», были положены следующие принципы:

1) унификация заводских расходных норм и приведение их в соответствие с утвержденными рецептурами и требованиями ГОСТ и ТУ. Установление (там, где это возможно) единых норм на одноименные виды продукции, выпускаемые несколькими предприятиями;

2) унификация сухих остатков по лакам и лаковым смолам;

3) применение менее дефицитных видов сырья.

Проведенные мероприятия — это только первый этап большой работы по пересмотру и унификации норм расхода сырья, которую предстоит сделать на заводах Объединения.

Для достижения установленных В/О «Союзкраска» норм расхода на заводах отрасли и дальнейшего их снижения следует в текущем году:

— развернуть социалистическое соревнование за достижение передовых унифицированных норм расхода сырья (утвержденных В/О «Союзкраска»);

— составить планы организационно-технических мероприятий, направленные на сокращение потерь сырья и материалов на всех стадиях производства.

На тех предприятиях и в цехах, которые достигли уровня унифицированных норм, соцсоревнование нужно сосредоточить на дальнейшем снижении этих норм. Сокращение норм расхода на продукты, производимые на двух и более заводах, должно стать объектом соревнования предприятий, цехов и бригад, выпускающих эти продукты.

Социалистическое соревнование за снижение расходных норм между одноименными цехами, естественно, не исключает внутризаводского соревнования цехов, выпускающих разноименную продукцию, с конкретными обязательствами по снижению норм расхода на их продукцию. В личные творче-

УДК 667.6:658.516.1/.3

Общесоюзные нормативы расхода лакокрасочных материалов в машиностроении и приборостроении

Н. И. МИРОНОВА
(НПО «Лакокраспокрытие»)

НПО «Лакокраспокрытие» созданы «Общесоюзные нормативы расхода лакокрасочных материалов в машиностроении и приборостроении». В разработке документа принимали участие ведущие научно-исследовательские институты основных отраслей промышленности — приборостроения, тракторного и сельскохозяйственного машиностроения, автомобильной промышленности, тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения, химического и нефтяного машиностроения и др.

«Общесоюзные нормативы» разработаны с применением наиболее прогрессивного расчетного метода, исходя из физико-химических свойств лакокрасочных материалов, технологии их нанесения и конструктивно-технологических особенностей окрашиваемого изделия. Документ содержит технически обоснованные нормативы расхода более 600 наименований лакокрасочных материалов при нанесении различными способами (пневматическим и безвоздушным распылением, распылением в электростатическом поле, струйным обливом с выдержкой в парах растворителя, окунанием, наливом с кантованием деталей и др.).

Нормативы установлены по материалам с исходной вязкостью для изделий I группы сложности, с учетом максимально допустимых потерь по методам нанесения; для изделий II и III групп сложности даны коэффициенты пересчета норматива.

Величины общесоюзных нормативов даны в г/(м^2·мкм) (в граммах на 1 м^2 поверхности при толщине пленки 1 микрон).

Кроме самих нормативов, документ содержит следующие разделы:

— классификация покрываемых поверхностей по группам сложности;

— формы нормативной документации и порядок определения норм расхода;

— методика определения нормативов расхода лакокрасочных материалов;

— физико-химические показатели лакокрасочных материалов и количество растворителя для получения составов рабочей вязкости;

— коэффициенты, учитывающие характер покрываемой поверхности;

— коэффициенты полезного использования лакокрасочных материалов;

— система кодирования;

— ориентировочные толщины слоя покрытия по методам нанесения.

Классификация групп сложности изделий установлена для следующих способов нанесения:

— пневматическое распыление (3 группы);

— безвоздушное распыление без нагрева (2 группы);

— окунания и облива (2 группы);

— струйного облива с выдержкой в парах растворителя (2 группы);

— налива с кантованием деталей (3 группы).

Для остальных способов детали и сборочные единицы по группам сложности не классифицируются. По каждой группе сложности приведена ее характеристика и даны эскизы типовых деталей, сборочных единиц, изделий.

Формы нормативной документации разработаны в соответствии с ЕСТД (ГОСТ 3.1408—71 и ГОСТ 3.1301—71) и служат для расчета норм расхода и потребности в лакокрасочных материалах. Чтобы заполненные формы документов могли быть использованы как исходные для составления массивов информации, вводимой в вычислительные машины (табуляторы, ЭВМ) при создании АСУП, во всех формах (где это необходимо) отведено место для проставления шифров (реквизитов).

Методика определения нормативов расхода лакокрасочных материалов включает:

— формулы расчета норматива;

— методы определения физико-химических показателей лакокрасочных материалов (сухой остаток, плотность пленки);

— методику определения расхода лакокрасочных материалов различными способами нанесения;

— метод обработки результатов замеров и определения величины технологических потерь.

«Общесоюзные нормативы расхода лакокрасочных материалов в машиностроении и приборостроении» должны быть положены в основу при разработке отраслевых документов нормирования расхода материалов, с учетом специфики окрасочных работ в отрасли (размера и конфигурации окрашиваемых деталей, узлов, изделий, ассортимента применяемых красок, способов нанесения, толщин покрытий и т. д.).

Внедрение этих нормативов должно:

1) упорядочить нормирование расхода лакокрасочных материалов;

ские планы соревнующихся инженерно-технических работников предприятий целесообразно включать разработку мероприятий по совершенствованию технологии производства и снижению расходных норм на конкретные виды продукции. Достижения соревнующихся коллективов по снижению норм расхода сырья должны высоко оцениваться при подведении итогов внутризаводского соревнования и учитываться при подведении годовых итогов соревнования между предприятиями.

2) способствовать правильному планированию и расчету потребности в лакокрасочных материалах;

3) создать возможность выявления внутренних резервов предприятий для экономного расходования лакокрасочных материалов;

4) повысить технический уровень производства окрасочных работ.

НПО «Лакокраспокрытие» оказывает квалифицированную помощь при разработке отраслевой руководящей технической документации по нормированию расхода лакокрасочных материалов. По всем вопросам, связанным с оказанием такой помощи, следует обращаться по адресу: 101000 Москва. Старосадский пер., 8, НПО «Лакокраспокрытие».

В этой же организации можно приобрести указанные «Общесоюзные нормативы расхода лакокрасочных материалов в машиностроении и приборостроении».

Техника безопасности

УДК 667.629.2.062:66 074.7

Промышленная рекуперация толуола из паровоздушной смеси

(Краткое сообщение)

Л. Б. БЕГУН, В. М. КИСАРОВ, Л. М. КУДАКОВА, А. И. СУББОТИН

(Дзержинский филиал «НИИОГАЗ»)

Ранее нами в стендовых условиях были изучены различные варианты ведения процесса рекуперации толуола*. Целью излагаемой работы являлось определение некоторых эксплуатационных характеристик промышленной установки рекуперации толуола, работающей в типографии издательства «Правда». Типографская краска на толуоле наносится на бумажное полотно и высушивается нагретым до 100—110 °С воздухом. Воздух с парами толуола протягивается вентилятором через рекуперационную установку.

Производительность установки по паровоздушной смеси (ПВС) 90 000 м^3/ч, производительность одного адсорбера 5800 м^3/ч (тип — вертикальный, количество — 18 шт.). Высота цилиндрической части адсорбера 2000 мм, диаметр 2700 мм, высота слоя угля — 1 м и масса — 2,5 т. Уголь помещается на верхней опорной решетке с вертикальными керамическими плитками, образующими между собой зазоры шириной 2—3 мм для прохождения ПВС и водяного пара. На нижней опорной решетке располагается слой гравия (высота 0,55 м, масса 4,5 т) с диаметром частиц 20—50 мм. Каждый адсорбер снабжен четырьмя термопарами. Одна из них (T_1) находится в слое гравия на расстоянии 280 мм от нижней решетки, остальные — в угле на расстоянии 170 (T_2), 520 (T_3) и 870 мм (T_4) от слоя керамических плиток. ПВС в адсорберы поступает снизу вверх, водяной пар — сверху вниз. Установка работает по двухфазному циклу: длительность фазы адсорбции 5 ч, фазы десорбции острым водяным паром (1,5 ат, 105—110 °С) — 1 ч. При обследовании влажность ПВС изменялась от 30 до 66%, началь-

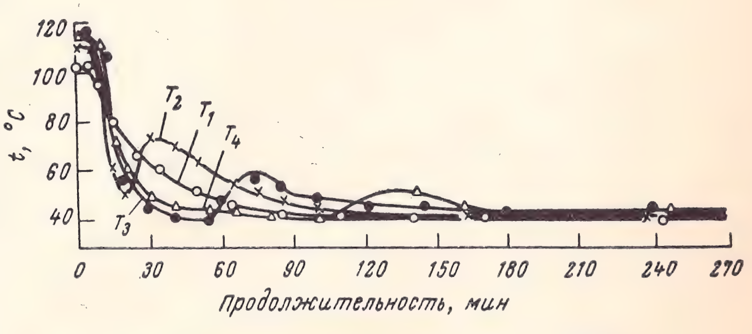


Рис. 1. Изменение температуры при адсорбции.

* Бегун Л. Б. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 3, с. 81—83.

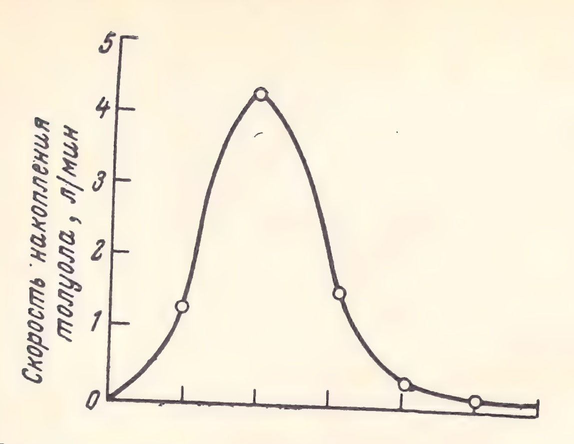


Рис. 2. Зависимость скорости десорбции толуола от ее продолжительности.

ная концентрация паров толуола — в интервале 1,5—2,3 мг/л.

Результаты обследования приведены на рис. 1 и 2. Фаза адсорбции (рис. 1) начинается при температуре в угле 110—115 °С, которая в первые 15—20 мин снижается до 50—60 °С по всему слою сорбента, что, очевидно, связано с частичной десорбцией влаги. Характер изменения температурных кривых по длине слоя угля отражает движение фронта адсорбции с переменным значением его длины, обусловленным непостоянством температуры и влажности сорбента в процессе поглощения толуола.

Температура в гравии в течение первого часа адсорбции меняется от 102 до 50 °С. Выделяемого при этом тепла, уносимого ПВС, достаточно для подсушки лобового слоя, на котором формируется первоначальный концентрационный градиент растворителя. Температура при десорбции резко нарастает практически до постоянной величины в течение первых 10—20 мин. К концу этого периода скорость десорбции достигает максимальной величины (см. рис. 2). Расход пара составляет 6 кг на 1 кг рекуперированного толуола.

Анализ угля, взятого на разной высоте слоя по ходу ПВС, показал, что активность угля по толуолу после адсорбции составляет 14 вес. % на высоте 170 мм и 7,5 вес. % на высоте 870 мм. После десорбции эти же показатели составляют 4,4 и 0,6 вес. % соответственно. Равновесная активность угля АР-3 при 40 °С и концентрации 1,5—2,3 мг/л равна 17—18,6%*.

В условиях работы промышленной установки степень использования емкости сорбента по парам толуола составляет около 75%. Установка обеспечивает санитарную очистку вентиляционного воздуха и возвращает в производство не менее 95—97% поступающего в нее растворителя. Аналогичный режим рекуперации толуола как оптимальный нами был найден на опытной установке в стендовых условиях (см. упомянутую выше статью Л. Б. Бегун и др.).

* Величина найдена по работе: Кисаров В. М. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, № 4, с. 388—393.

УДК 543.253:546.815:666.291.3

Надежная методика определения примесей свинца в эмалях

В. С. СПОРЫХИНА, В. Г. ПЛЮХИНА, Л. А. МИРКИНД
(ГИПИ ЛКП)

В синтетических эмалях нередко в виде примеси присутствуют соединения свинца, предельно допустимая концентрация которых (в пересчете на свинец) жестко регламентируется санитарными нормами и составляет 0,01 мг/м³. Однако контроль этого показателя в ГОСТ и ТУ на лакокрасочные материалы не предусмотрен, поэтому необходима надежная методика определения небольших количеств свинца в эмалях.

Нами для этой цели применен метод полярографии, широко используемый для определения Pb^{2+} и Pb^{4+} в растворе. Описанные в литературе исследования относятся главным образом к анализу неорганических материалов [1].

Задача определения свинца в синтетических эмалях прежде всего сводится к количественному извлечению его из анализируемой системы в виде растворимых соединений.

Обработка образца и собственно анализ должны проводиться таким образом, чтобы другие компоненты, входящие в пигментную часть эмали, не мешали полярографическому восстановлению свинца. Решению этих вопросов и посвящена настоящая работа*.

Полярограммы снимали с помощью электронного полярографа LP-60 в стеклянной ячейке объемом 10 мл, снабженной гидрозатвором и рубашкой для термостатирования. Для уменьшения влияния осцилляций тока использовали капилляр с принудительным отрывом капли. Характеристика капилляра: $m = 0,70$ мг/с: $t = 0,48$ с при $\varphi = -1,0$. В относительно насыщенного каломельного электрода и высоте ртутного столба $H = 70$ см. Измерения про-

* В экспериментальной работе принимала участие Е. А. Вавилова.

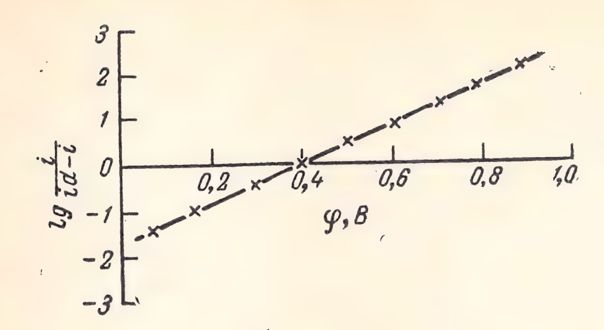


Рис. 1. Логарифмический анализ полярографической кривой.

водили при 25±0,2 °С, поддерживаемой с помощью ультратермостата.

Для минерализации применяли широко известный метод «мокрого сожжения» в сочетании с последующей обработкой неорганической части эмали агентами-комплексообразователями; ацетатом натрия и тартратом аммония. Наиболее четкие и хорошо воспроизводимые результаты получены во втором случае.

При действии тартрата аммония на сернокислый свинец образуется растворимая комплексная соль состава: $[Pb(NH_4)_2C_4H_4O_6]^{2+}$ [2, с. 397], в которой свинец восстанавливается на ртутно-капельном электроде при потенциале полуволны $\varphi_{1/2} = -0{,}4$ В. Точное значение $\varphi_{1/2}$ рассчитывали по зависимости $\lg \frac{i}{i_\alpha - i}$ от потенциала φ. Как видно из рис. 1, функция $\lg \frac{i}{i_\alpha - i}$ (γ) — φ линейна, что наблюдается либо при обратимом восстановлении, либо при необратимом, не осложненном адсорбцией восстанавливающегося вещества или продуктов реакции. Величина $\alpha n = \frac{\partial\varphi}{\partial\gamma}$ равна 30 мВ, что указывает на обратимость процесса восстановления [3, с. 118] (α — коэффициент переноса, n — число электронов).

Для выяснения природы волны измеряли зависимость предельного тока (i_α) от корня квадратного из высоты ртутного столба. В изученном интервале высот (400—750 мм) зависимость линейна, что под-

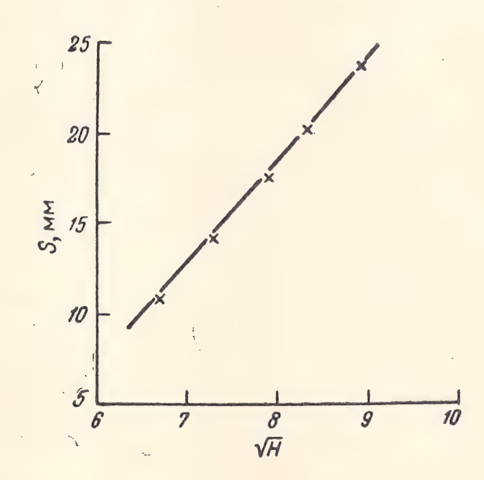


Рис. 2. Зависимость высоты волны S от корня квадратного из высоты (см) ртутного столба $\sqrt{H}$.

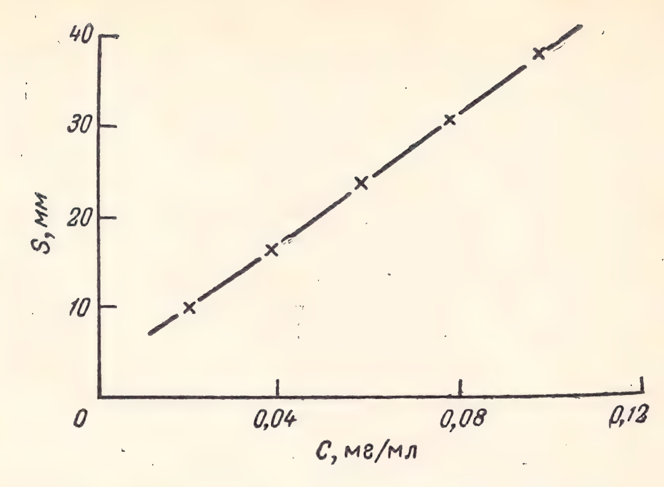


Рис. 3. Зависимость высоты волны S от концентрации C.

тверждает диффузионную природу волны (рис. 2). Зависимость высоты волны от концентрации линейна в широком диапазоне концентраций (рис. 3).

На основании проведенных исследований предложена методика количественного определения свинца в синтетических эмалях.

Навеску эмали ~1,0—1,5 г (точность 0,0002 г), взятую в термостойкий стакан емкостью 250 мл, обрабатывают 10 мл конц. H_2SO_4 и 1 мл конц. HNO_3. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на электрической плитке до выделения паров SO_3, после чего осторожно по каплям снова прибавляют конц. HNO_3. Операцию повторяют до полного сгорания органи-

Таблица 1

Образец	Содержание свинца, мг				Относительная ошибка, %
	Найдено в навеске	Введено дополнительно	Сумма: Вычислено	Сумма: Практически	
№ 1	1,521	1,0	2,521	2,600	+3,14
	1,830	2,0	3,830	3,960	+3,39
	1,084	2,0	3,084	3,070	—0,45
	1,270	1,0	2,270	2,277	+0,30
	1,112	2,0	3,112	3,196	+2,69
№ 2	1,344	2,0	3,344	3,378	+1,02
	1,276	1,0	2,276	2,264	—0,52
	1,222	2,0	3,222	3,383	+5,03
	1,302	1,0	2,302	2,277	—1,10
	1,389	2,0	3,390	3,403	+0,53

Таблица 2

Образец	Содержание свинца, %: в образце	Содержание свинца, %: среднее значение	Относительная ошибка, %
Синтетическая эмаль чешского производства С 2046, оттенок «хаки»; партия № 42 (образец № 1)	0,090		+1,12
	0,091		+2,24
	0,089	0,089	0
	0,090		+1,12
	0,088		—1,12
Синтетическая эмаль чешского производства С 2046, оттенок 0545; партия № 42 (образец № 2)	0,110		0
	0,114		+3,64
	0,115	0,110	+4,54
	0,094		—1,45
	0,096		—1,36

ческой части эмали, т. е. до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. После охлаждения осторожно обмывают часовое стекло и стенки стакана водой и выпаривают содержимое стакана почти досуха. Добавляют небольшое количество воды и переводят содержимое стакана на фильтр. Оставшиеся на фильтре нерастворимые в воде сульфаты, в том числе и $PbSO_4$, смывают 15—20 мг воды в тот же стакан, добавляют 2 г винной кислоты, 5 мл 25%-ного водного раствора аммиака и нагревают до 70—80 °С. После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки водой. Аликвотную часть раствора 5—15 мл помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, нейтрализуют по конго HCl до кислой реакции, добавляют 0,2 г азотнокислого калия, 1 мл раствора желатина или агар-агара (0,1%-ный водный раствор), доводят до метки водой и помещают в электролизер. Пропускают азот 5—7 мин и снимают полярограмму от начального потенциала $E_н = 0$.

Содержание свинца определяют по предварительно построенному в аналогичных условиях калибровочному графику зависимости высоты волны от концентрации. График строят по 4—5 точкам в интервале 0,02—0,1 мг/мл. Содержание свинца X (%) определяют по формуле

$$X = \frac{а \cdot 50 \cdot 100 \cdot 25}{в \cdot д}$$

где а — концентрация свинца, найденная по калибровочному графику, мг/мл; в — аликвотная часть раствора, мл; д — навеска эмали, мг.

Методика проверена на ряде искусственных смесей (табл. 1) образцов эмалей и металлического свинца и на производственных образцах продукта (табл. 2).

Таблица 3

n	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	α	t	ε	$\varepsilon_{\alpha/\bar{x}}$, %
8	0,089	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,95	2,365	$3,81 \cdot 10^{-3}$	±4,27

Средняя относительная погрешность измерений при доверительной вероятности (α=0,95), как видно из табл. 3, менее 4,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abraham B. M., Huffman R. S. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1940, v. 12, p. 656.
2. Блок Н. И. Качественный химический анализ. Л., Госхимиздат, 1952.
3. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., «Мир», 1965.

Стандарты и ТУ

Перечень ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности, утвержденных В/О «Союзкраска» в ноябре—декабре 1973 года

Наименование материала в соответствии с ГОСТ 2825—73	Номер ТУ	Взамен ТУ	Срок	
			введения	действия
Эмаль КО-83 алюминиевая	ТУ 6-10-622—73, утв. 27.XI—73	ТУ 6-10-622—66	1.I—74	до 1.I—79
Эмаль ХС-558 белая	ТУ 6-10-592—73, утв. 13.XII—73	МРТУ 6-10-592—65	1.I—74	до 1.I—79
Эмали ЭП-925	ТУ 6-10-1413—73, утв. 27.XI—73	ТУ О № 16-99—72	1.I—74	до 1.I—79
Грунтовки ХС-04 и ХС-04Д	ТУ 6-10-1414—73, утв. 23.XII—73	ТУ КУ 439—55	1.I—74	до 1.I—79
Грунтовка ГФ-032ГС	ТУ 6-10-1383—73, утв. 18.V—73	МРТУ 6-10-576—64	1.VII—73	до 1.VII—75
Шпатлевка НЦ-00-43	ТУ 6-10-1410—73, утв. 11.XI—73	ТУ ЯФ-83—72	1.XII—73	до 31.XII—74
Разбавитель для синтетических эмалей Р-197	ТУ 6-10-1100—73, утв. 2.XI—73	ТУ 6-10-1100—71	1.XII—73	1.XII—78
Крон свинцовый сухой номерной	ТУ 6-10-1411—73, утв. 13.XI—73	СТУ 14/07-46—64	1.I—74	до 1.I—79
Зелень свинцовая сухая № 1 и № 2	ТУ 6-10-1412—73, утв, 13.XI—73	Впервые	1.I—74	до 1.I—79

Перечень изменений, внесенных в ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности и утвержденных В/О «Союзкраска» в ноябре—декабре 1973 года

Номер ТУ	Наименование материала	Номер изменения и дата его утверждения
ТУ 6-10-1104—71	Лак даммарный для художественно-живописных работ	Изменение № 1 от 2.XII—73
ТУ 6-10-1105—71	Лак пихтовый для художественно-живописных работ	Изменение № 1 от 2.XII—73
ТУ 6-10-1200—71	Эмали НЦ-11 различных цветов	Изменение № 2 от 12.XI—73
ТУ 6-10-852—69	Эмали перхлорвиниловые ХВ-124	Изменение № 3 от 27.XI—73
ТУ 6-10-888—71 (редакция от 6.XII—71)	Эмали МЛ-197	Изменение № 3 от 21.XI—73
МРТУ 6-10-780—68	Камуфляжные эмали ХВ-553 различных цветов	Изменение № 1 от 2.XII—73
ТУ 6-10-1194—73	Эмаль КЧ-5111	Изменение № 1 от 7.XII—73
ТУ 6-10-1193—71	Эмаль ХВ-5112	Изменение № 1 от 11.XII—73
ТУ 6-10-880—71	Грунтовка ЭФ-083	Изменение № 3 от 21.XI—73
ТУ 6-10-1153—71	Грунт-шпатлевка ГФ-018	Изменение № 2 от 7.XII—73
ТУ 6-10-1013—70	Растворитель РМЛ-315	Изменение № 1 от 2.XII—73
ТУ 6-10-1179—71	Смола ДГМ	Изменение № 1 от 13.XII—73
ТУ 6-10-1196—73	Герметизирующая паста	Изменение № 1 от 27.XI—73
ТУ 6-10-882—71 (редакция от 6.XII—71)	Мастика противошумная битумная БПМ-1	Изменение № 3 от 21.XI—73
ТУ 6-10-1132—71	Уплотнительная мастика	Изменение № 1 от 27.XI—73
ТУ 6-10-964—70	Отвердитель АЭ-4	Изменение № 1 от 13.XI—73
ТУ 6-10-1195—71	Белила свинцовые водной пастой для художественных красок	Изменение № 2 от 2.XII—73
ТУ 6-10-1142—71	Глет свинцовый для стабилизаторов поливинилхлорида	Изменение № 1 от 5.XI—73
ТУ 6-10-1131—71	Термоиндикаторы плавления	Изменение № 2 от 14.XI—73

Зарубежная наука и техника

УДК [667.644_3:621.319.7]:66.099.5[088.8]

Нанесение порошкообразных материалов с помощью электростатических распылителей

(Обзор патентов)

Т. Н. АЛЕКСЕЕВА, Н. И. СЕРЕМИНА

(НПО «Лакокраспокрытие»)

Электростатическое напыление — один из наиболее распространенных и перспективных методов окраски порошкообразными материалами. Усовершенствования распылительных устройств, запатентованные в последние годы, имеют своей целью регулирование производительности и формы факела, повышение заряда порошка, сокращение потерь материала, уменьшение затрат времени на смену типа или цвета порошка.

Производительность распыления (Р) шведской фирмы Atlas Copco AB [1] изменяется благодаря наличию редукционного клапана, регулирующего давление воздуха, поступающего в эжектор. Воздействие на редукционный клапан осуществляется курком Р через второй клапан, размещенный в самом Р. Регулирование производительности обеспечено также в устройстве фирмы Ivata Tosoki Kogyo [2]. Внутри сопла расположена игла, состоящая из нескольких участков различного диаметра. При осевом перемещении иглы изменяется зазор между иглой и соплом и, следовательно, количество воздуха, подающего порошок. В установке фирмы Ransburg [3]

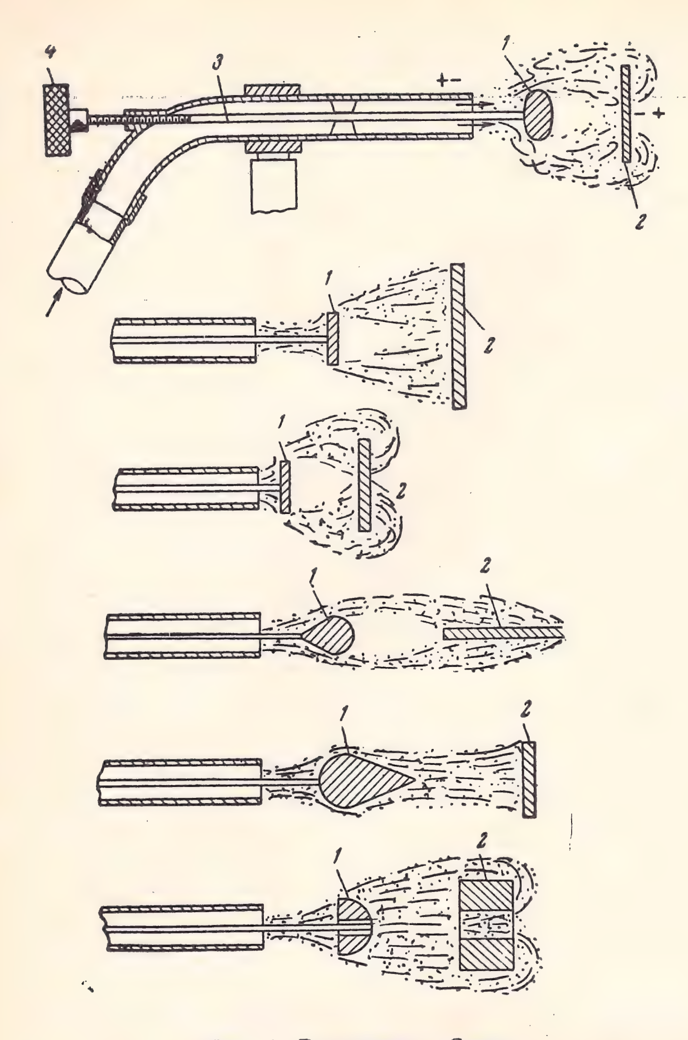


Рис. 1. Распылитель Gema:
1 — отражательный элемент; *2* — окрашиваемое изделие; *3* — стержень; *4* — рукоятка.

производительность измеряется делителем, клапан которого разбивает поступающий воздух на два неодинаковых по величине потока. Один из потоков направляется в эжектор и служит для регулировки количества порошка, подаваемого на распыление. Второй поток, смешивающийся с первым сразу после эжектора, предотвращает оседание порошка на стенках шланга, соединяющего эжектор с Р.

Осаждения порошка в шлангах можно избежать, придавая взвеси воздух — порошок большую скорость. Однако в этом случае поток может сдувать с изделия уже осевший слой. Кроме того, при высокой скорости для уменьшения потерь необходимо создать сильное электростатическое поле, что потребует дополнительных мер безопасности. В связи с этим для формирования «мягкого» факела (а также для управления распределением порошка внутри факела) применяются различные типы отражательных устройств (дефлекторов). Под действием отражателя кинетическая энергия частиц материала уменьшается и они продолжают движение по вихревым траекториям, образуя облако.

Таким отражательным устройством является диск из изоляционного материала [4] в устройстве фирмы Ransburg. Размеры факела меняются в зависимости от расстояния между диском и соплом, которое регулируется проволочной спиралью, выдвигаемой из ствола Р.

Швейцарская фирма Gema Apparatebau (рис. 1) предлагает [5] использовать сменные отражательные элементы *1* различных типов (плоский, каплевидный, эллипсоидный, полусферический) применительно к форме окрашиваемого изделия *2*. Отражатель *1* закреплен на проходящем чрез ствол Р стержне *3*, который может быть выдвинут из ствола на нужное расстояние поворотом рукоятки *4*.

В устройстве, разработанном фирмой The Good Year Tire a. Rubber [6], для изменения формы факела используется втулка, аксиально скользящая по соплу и закрепляемая в нужном положении. Корпус сопла изготовлен из диэлектрика и покрыт слоем токопроводящего материала. Поперечный штифт, расположенный на некотором расстоянии от выходного отверстия в виде клинообразной щели в передней части сопла, служит для создания турбулентного движения потока. Токопроводящему слою сопла сообщается электрический заряд одноименной полярности с зарядом на токопроводящей втулке. Распылитель фирмы ESB Electrostatische Spritz-u. Beilockung [7] также снабжен муфтой, которая может аксиально перемещаться по стволу, меняя ширину факела.

Распылительная головка фирмы Tunzini—SAMES [8] (рис. 2, *а*) позволяет регулировать ширину факела путем изменения расхода дополнительного воздуха, подаваемого в зону расширения основного потока по каналам *1*, наклоненным вперед в осевом направлении на 15°. Дополнительные потоки воздуха завихряют основной поток с порошком и уменьшают таким образом его скорость.

В головке фирмы Aerostyle (рис. 3) дополнительный воздух, уменьшающий скорость факела, подводится через канал *1* втулки *2* навстречу основному потоку [9]. Предлагаются варианты конструкции, в которых факел разбивается отражательными элементами в виде заостроенной перемычки или чаши.

Фирмой Tunzini—SAMES запатентован [10] распылитель (см. рис. 2, *б*), в котором турбулентное движение потока порошка создается за счет подачи дополнительного воздуха в распределительную камеру *1* и далее по каналам *2* в основной поток воздуха с порошком.

Контролируемый угол факела порошковой краски обеспечивает Р фирмы Nippon Kogey Kogyo [11]. На вращающейся головке Р на некотором расстоянии от оси установлено несколько форсунок, выполненных в виде изогнутых трубок и имеющих возможность поворачиваться вокруг своей оси. Положение, в котором закреплены трубки, определяет угол факела. Распылитель фирмы Ransburg (рис. 4) обеспечивает получение плоского веерообразного факела за счет особой формы выходного отверстия сопла, образованного пересечением V-образной щели *1* со сферической поверхностью *2*, которой заканчивается цилиндрический канал [12, 13]. С целью увеличения конвергенции (сходимости) потока

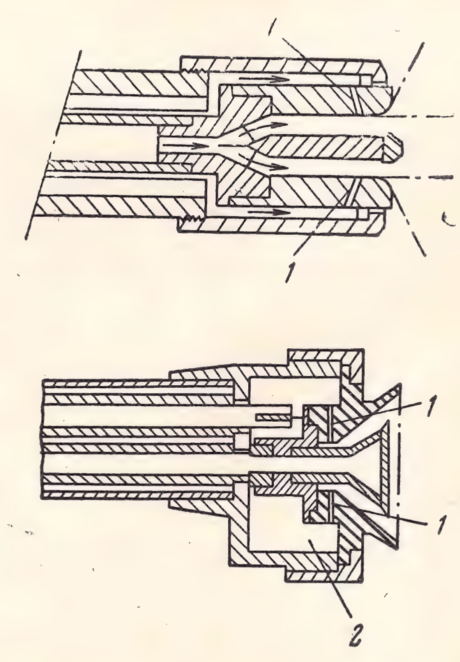


Рис. 2. Распылительные головки (*а*, *б*) Tunzini — SAMES:
1 — каналы дополнительного воздуха; *2* — распределительная камера.

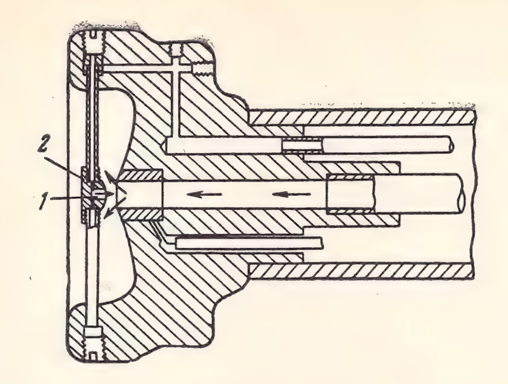


Рис. 3. Распылительная головка Aerostyle:
1 — канал дополнительного воздуха; *2* — втулка.

и равномерности распределения порошка в факеле вблизи отверстия установлен штифт *3*. Зарядка частиц порошка происходит через слой токопроводящего материала, нанесенный на наружную поверхность сопла. Для увеличения зарядки применен электрод *4*, расположенный ниже и позади формирующего факел отверстия. Распыленный порошок попадает в сильно ионизированную зону, в результате чего количество не осажденного на изделие порошка резко уменьшается.

Ствол распылителя по патенту фирмы Electrostatic Equipment [14] закончен расширяющейся конической частью с пробкой, снабженной канавками для прохода порошкового материала. Чтобы увеличить время соприкосновения частиц с заряженной поверхностью пробки (и, соответственно, величину их заряда), канавки на пробке выполняют в форме спиралей. Этой же фирме принадлежит распылитель [15] с внутренним рассекателем, снабженным кольцевым пазом, который служит для сообщения радиального движения заряженным частицам порошка в потоке воздуха. Благодаря этому образуется сплошной конический факел порошка без мертвой зоны на выходе из Р. Кольцевой паз на пробке должен быть относительно широким по сравнению с длиной самой пробки.

Распылитель [16], разработанный фирмой Aerostyle (рис. 5), позволяет уменьшить потери материала за счет более полного использования сил электростатического поля. Это достигается тем, что порошок распыляется без сжатого воздуха, с помощью вращающегося барабана *1*, который снабжен радиальными пружинными пластинами *2*. Порошок из питателя *3* попадает на пластины барабана, которые при его вращении отгибаются упором *4* назад. Затем при дальнейшем вращении барабана пластины резко выпрямляются и выбрасывают находящийся на них порошок в выходной раструб *5*. Распылитель обеспечивает создание плотного облака частиц порошковой краски и исключает сильный разброс материала.

В распылителе Tunzini—SAMES [17] проходное сечение шланга для подачи порошково-воздушной смеси значительно меньше сечения кольцевого зазора между стволом Р и установленным в нем отражателем. В результате этого скорость потока, проходящего через решетку, установленную на выходе из Р и соединенную с источником высокого напряжения, резко снижается,

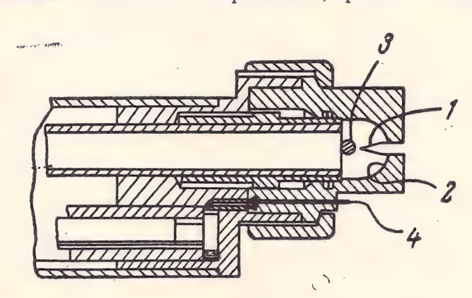


Рис. 4. Распылительная головка Ransburg:
1 — V-образная щель; *2* — сферическая поверхность; *3* — штифт; *4* — заряжающий электрод.

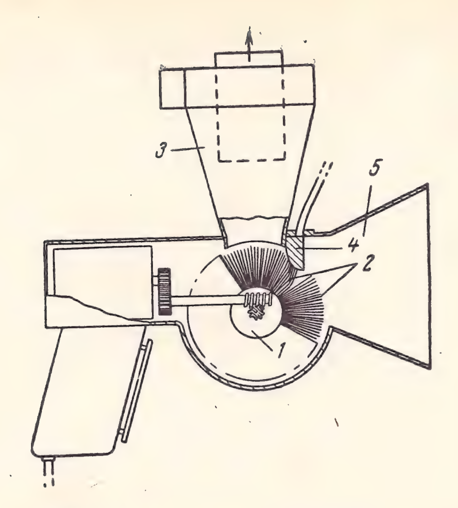


Рис. 5. Распылитель Aerostyle:
1 — барабан; *2* — пластины; *3* — питатель; *4* — упор; *5* — раструб.

обеспечивая тем самым улучшение эффекта электрической зарядки частиц порошка.

Фирма Gema Apparatebau (рис. 6) разработала [18] Р, пригодный для нанесения легковоспламеняющихся материалов. Распылитель безопасен в работе, так как отсутствует вероятность искрового пробоя, он работает

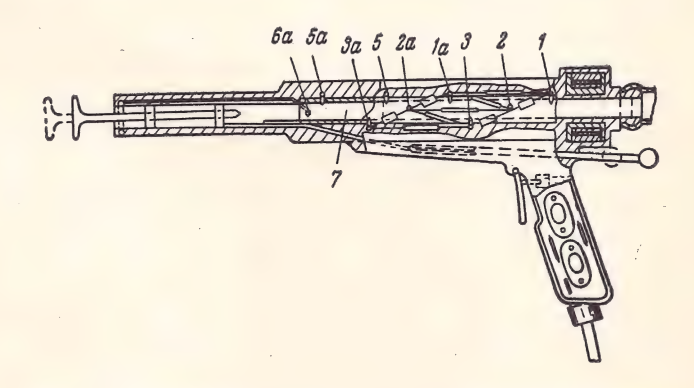


Рис. 6. Распылитель Gema для легковоспламеняющихся материалов:
1—6 — электроды (электроды *4*, *4a* и *6* не показаны); *7* — трубка для подачи порошка.

от низковольтного генератора. В самом Р имеется каскад умножения напряжения. В одном из вариантов конструкции электроды *1—6* размещены по длине трубки *7*, служащей для подачи порошка на распыление, и соединены со ступенями делителя напряжения, причем на каждом последующем электроде напряжение выше.

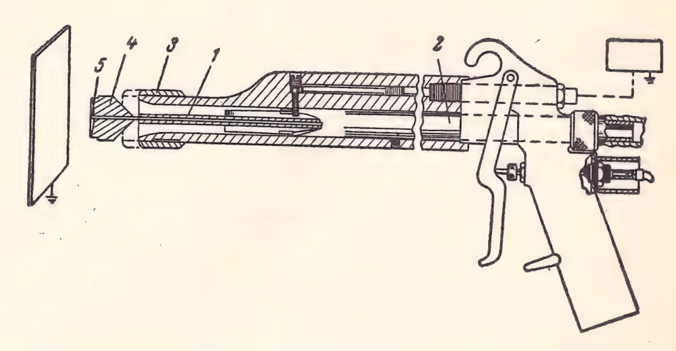


Рис. 7. Распылитель Graco:
1 — узел сопла; *2* — трубка; *3* — втулка; *4* — отражатель; *5* — зарядная игла.

Вследствие этого в трубке возникает коронный разряд, обеспечивающий интенсивную зарядку порошка.

С возрастанием применения порошкообразных материалов и расширением их ассортимента большое значение приобретает проблема быстрой смены типа и цвета порошка. Фирма Graco (рис. 7) запатентовала Р, узел сопла *1* которого легко вынимается, обдувается воздухом или заменяется [19, 20]. Со стороны тыльной части в Р вмонтирована металлическая трубка *2*. При смене порошка трубка, соединенная с емкостью для распыляемого материала, вынимается из корпуса Р и вместо нее подсоединяется другая трубка — для подачи материала из другой емкости. Конструкция Р интересна также тем, что дает возможность менять форму факела с помощью перемещающейся втулки *3* и отражательного элемента *4*.

Эффективность зарядки достигается за счет подачи предварительно заряженных частиц порошка в сильное электрическое поле, которое создается между выступающей из отражателя зарядной иглой *5* и окрашиваемым изделием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1278138, 1972.
2. Япон. пат. 47-515, 1972.
3. Пат. США 3625404, 1971.
4. Англ. пат. 1190661, 1970.
5. Англ. пат. 1151079, 1969.
6. Пат. США 3498541, 1970.
7. Фр. пат. 2065626, 1971.
8. Пат. США 3659151, 1972.
9. Англ. пат. 1241593, 1971.
10. Фр. пат. 2040729, 1971.
11. Англ. пат. 1255090, 1971.
12. Пат. США 3590318, 1971.
13. Пат. США 3630442, 1971.
14. Пат. США 3498540, 1970.
15. Пат. США 3575344, 1971.
16. Англ. пат. 1228755, 1971.
17. Фр. пат. 2051883, 1971.
18. Англ. пат. 1261307, 1972.
19. Пат. США 3667674, 1972.
20. Пат. США 3667675, 1972.

УДК (047)667.6:547.495.1:665 381+678.674

Лакокрасочные материалы на основе уретановых масел и уралкидных смол

(Обзор литературы)

И. А. ПРОНИНА, Ф. Н. ГВОЗДЕВА
(ГИПИ ЛКП)

Уретановые масла (УМ) и уралкидные смолы (УС) являются превалирующими типами полиуретанов в лакокрасочной промышленности зарубежных стран [1—6]. Широкое распространение уралкидных материалов в США [7], Англии [8], ФРГ и других странах можно объяснить невысокой стоимостью и доступностью ароматических диизоцианатов, а также удобством работы с ними по сравнению с двухкомпонентными полиуретановыми системами: меньшая токсичность, легкость пигментирования, способность наноситься любым способом.

Уралкидные смолы хорошо совмещаются с физически высыхающими пленкообразователями — нитроцеллюлозой, хлоркаучуком, циклокаучуком, а также с жирными алкидными смолами и растворяются в алифатических и ароматических углеводородах, терпенах, спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах [9, 10]. Уралкидные лакокрасочные материалы по сравнению с обычными алкидными системами [8] имеют высокую начальную скорость высыхания и хорошую твердость: отмечается [11], что при низких температурах и повышенной относительной влажности уралкиды высыхают лучше, чем алкиды.

Некоторые сравнительные данные по скорости высыхания и твердости приведены в табл. 1.

Лакокрасочные материалы на основе УС характеризуются хорошими механическими свойствами, особенно стойкостью к истиранию и загрязнению. Сравнительные данные по абразивостойкости приведены в работе [11], где показано, что двухкомпонентные уретаны после 1000 циклов испытаний под грузом 1 кг имеют потери массы ~20—30 мг, уретановые алкиды 40—60 мг, а алкиды 90—140 мг.

Благодаря пониженному содержанию гидроксильных групп отвержденная пленка уретанового алкида имеет отличную водостойкость, однако водопроницаемость пленки значительно выше, чем у алкидов, вероятно, вследствие большей полярности уралкидов. Кроме того, материалы на УС весьма гидрофильны, поэтому лаки на уралкидах легко проникают во влажную древесину или в свеженанесенную штукатурку.

Все УМ и УС, полученные на ароматическом диизоцианате, обладают плохой светостойкостью: желтеют при действии УФ света [13, 14].

Пожелтение может быть сведено к минимуму при правильном выборе масла и диизоцианата [15]. Атмосферостойкость покрытий (Пк) на основе указанных смол невысока.

Меление пигментированных Пк уралкидов протекает быстрее по сравнению с алкидами, что обусловлено низкой смачиваемостью пигментов [12].

При составлении рецептур эмалей для наружных Пк, чтобы исключить меление и одновременно придать Пк способность быстрого высыхания, твердость и блеск, рекомендуется вводить значительные количества жирных алкидных смол — до 70% [12, 14]. На практике пигмент и часть связующего (при высоком содержании пигмента, например 10 : 1) перетираются, затем эту массу смешивают с остальным количеством связующего и растворителем, после чего вводят другие добавки. В случае, когда пигментная паста склонна к агрегированию, рекомендуется повторный перетир системы при соотношении пигмента и связующего 3 : 1.

Разработка тиксотропных УС позволила получить материалы с хорошей смачиваемостью пигментов и, следовательно, с лучшими защитными свойствами. Натурные испытания показали, что пигментированные Пк на основе указанных смол, содержащих 30% уралкида, имеют высокую атмосферостойкость [12] и хорошо сохраняют цвет (табл. 2).

Таблица 1

Показатели	Уретановое масло	Тиксотропный уралкид	Обычный алкид
Высыхание* от пыли, ч	1,5	1,5	3
Полное высыхание, ч	2,5	3,0	7
Твердость по персозу (листовое стекло 100%) через			
1 сут	32	29	14
2	42	38	17
4	49	45	24
8	53	48	26
16	55	50	27

* Отверждение Пк проводили в присутствии 0,05% кобальта и 0,5% свинца (в пересчете на сухую смолу).

Таблица 2

Состав белой эмали	Содержание уретана, %	Меление		Изменение цвета
		Начало, мес	Степень*	
УМ (смола А)	100	9	4	3
Тиксотропное УМ (смола В) и жирный талловый алкид	50	9	2	3
Смесь А и В	70	9	4	4
Смола В и обычный тиксотропный алкид	30	9	1	2
Смесь жирного алкида на талловом масле и смолы А	20	12	0	2
Обычный тиксотропный алкид	0	12	2	2
Жирный алкид таллового масла	0	12	1	1

* 0 — отлично, 10 — очень плохо.

Отверждение УМ и УС происходит за счет окислительной полимеризации двойных связей жирнокислотной части смолы в присутствии сиккативов. Так же как и в случае алкидных смол, подбор соответствующих сиккативов является очень важным [14]. Фирма Bayer рекомендует следующий состав сиккативов (%): кобальт — 0,015, свинец — 0,22, марганец — 0,015, цинк — 0,15.

Для грунтов и шпатлевок содержание сиккативов следует увеличить в 2—3 раза. В черных эмалях на основе льняного масла количество сиккативов должно быть также увеличено до 0,05% кобальта и 0,5% свинца [14]. В белых и светлых пигментированных эмалях, содержащих в качестве связующего соевое или сафлоровое УМ, хорошее высыхание по всей толщине Пк достигается при добавлении смеси 0,05% кобальта, 0,15% свинца и 0,25% циркония.

Завышение количества сиккативов вызывает замедление сушки, увеличение хрупкости во времени и ухудшение блеска. Уменьшение приводит к получению мягких, воскоподобных Пк.

Уралкидные материалы, содержащие сиккативы, при хранении обнаруживают тенденцию к образованию поверхностной пленки [16]. Для предотвращения этого процесса рекомендуется [17] добавлять кетоксимы, например метилэтилкетоксим в количестве 0,25% (в расчете на сухую смолу).

Лакокрасочные материалы на основе УМ и УС имеют широкую область применения: быстросохнущие промышленные грунтовки, эмали, лаки по дереву (для защиты мебели, паркета); материалы серии «Красьте сами» для изделий из металла и дерева (дачная, кухон-

Таблица 3

Страна	Фирма	Марка	Характеристика	Области применения и некоторые свойства
Англия	Cray Valley Products	Beckuran 400	Тиксотропное УМ на основе растительного масла, богатого линолевой кислотой, поставляется в виде 60%-ного раствора в алифатических углеводородах	Лаки для внутренних и наружных Пк, отличающихся механической прочностью и высоким глянцем [21—23]
Англия	Plastanol	Hythan 1, 2, 3	Пентаэритритовые алкиды на льняном и соевом маслах, модифицированные изоцианатом	Применяются в пигментированных и непигментированных материалах для декоративных и защитных Пк [24, 25]
Англия	Beck Koller	Beckuran 72—70	УМ на основе сафлорового масла	Для защиты морских судов и в материалах с высоким содержанием нелетучей части [20, 26]
Англия	Beck Koller	Beckuran 500	Уралкид на основе сафлорового масла	Высококачественные декоративные и защитные Пк по дереву [27]
Англия	Cray Valley Products	Unithan 652W	Тиксотропный уретановый алкид, выпускается в виде 50%-ного раствора в уайт-спирите. Данные о составе отсутствуют	Применяется в качестве толстослойных грунтовок, высококачественных тиксотропных лаков и эмалей [28]
		Unithan 651W	Данные о составе отсутствуют	Используется в комбинации с Unithan 652 W для высококачественных тиксотропных лаков и эмалей
Франция	Rinoline George	Riftanol 102	Данные о составе отсутствуют	Лаки и эмали различного назначения [29]
Швеция	Modo Chemi AB	Soretan 265-L	УМ на основе льняного масла с жирностью 65%, выпускается в виде 62%-ного раствора в уайт-спирите	Лаки для полов и судов с высокими стойкостью к истиранию и водостойкостью. В сочетании с алкидными смолами используется для быстросохнущих эмалей с хорошей стойкостью к моющим средствам [29]
Швеция	Modo Chemi AB	Soretan 364-L	УМ на основе сафлорового масла с жирностью 65%, выпускается в виде 65%-ного раствора в уайт-спирите	Эмали белых и пастельных тонов с отличным глянцем для судовой промышленности [29]

Страна	Фирма	Марка	Характеристика	Области применения и некоторые свойства
ФРГ	Farbenfabriken Bayer	Desmalkyd S-155	Уралкид на основе соевого масла с жирностью 55%, выпускается в виде 51%-ного раствора в ксилоле или уайт-спирите	Для быстросохнущих грунтовок, в металлизированных лаках, шпатлевках с хорошей способностью к шлифованию, прозрачных и матовых лаках для мебели, эмалях для машин различного назначения. Лаки для полов и судов [29]
ФРГ	Farbenfabriken Bayer	Desmalkyd RS-165	Уралкид на основе дегидратированного касторового и соевого масел с жирностью 65%, выпускается в виде 60%-ного раствора в ксилоле и уайт-спирите	Быстросохнущие грунтовки на основе свинцового сурика, хромата цинка и цинковой пыли. Лаки для мебели, судов и полов. Лаки с декоративным узором
ФРГ	Farbenfabriken Bayer	Alkydal UL-60	Уралкид, модифицированный льняным маслом, с 60%-ной жирностью, выпускается в виде 55%-ного раствора в уайт-спирите	Промышленные грунтовки, паркетная шпатлевка, высокопрочные Пк по дереву [30]
		Alkydal U-60	Уралкид, модифицированный сафлоровым маслом	
		Ackotan—alkydharz № 520	Масло — 58 Фталевый ангидрид — 8 Изоцианат — 20 Выпускается в виде 50%-ного раствора в уайт-спирите	Быстросохнущие лаки и эмали
		Ackotan—alkydharz № 521	Масло — 64 Фталевый ангидрид — 10 Изоцианат — 15 Выпускается в виде 60%-ного раствора в уайт-спирите	Области применения аналогичные
Голландия	Scado—Archer—Daniels	Arothan 185 ML-60	УМ на основе дегидратированного касторового и сафлорового масел	Атмосферостойкие Пк [24, 31]
Голландия	Scado—Archer—Daniels	Arothan 190 ML-50 Arothan 181 ML-50	Уретановый алкид на основе сафлорового масла с жирностью 60%, выпускается в виде 50%-ного раствора в лаковом бензине	Быстросохнущие светостойкие лаки и эмали различного назначения [32, 33]
	Harold Haydon	—	УМ, модифицированное силиконом [25]	—

ная, детская мебель), краски для крупногабаритных изделий [18—20].

Грунтовки. Благодаря хорошей стойкости к гидролизу, омылению и активным растворителям УМ и УС широко используются в быстросохнущих грунтовках. Низкая кислотность указанных смол позволяет применять такие пигменты, как свинцовый сурик, цинковые белила, окись цинка, цинкхроматные пигменты, силикохромат свинца; при этом обеспечивается удовлетворительная стабильность грунтовок при хранении.

Установлено, что грунтовка на основе льняного уралкида, пигментированная 77% синтетической окиси железа, 8% хромата цинка и 15% микронизированной двуокиси кремния (при соотношении пигмент : связующее=5 : 1), обладает высокой коррозионной стойкостью. Так, образцы накрасок толщиной 32—34 мкм в камере 5%-ного солевого тумана при непрерывной экспозиции выдержали без изменения более 1000 ч.

Показано, что соотношение пигмент : связующее в пределах от (6—2,5) : 1 не оказывает существенного влияния на защитные свойства Пк [12].

Эмали для защиты металла и дерева. УМ и УС широко используются в пигментированных глянцевых эмалях бытового назначения для окраски мебели, дверей, окон, кухонь и т. д. Кроме того, сочетание УМ и алкидов с тиксотропными уретанами дает возможность получать системы Пк с высоким содержанием пленкообразующего.

Проведена большая работа по созданию рецептур «толстослойных» систем (~175—225 мкм), обеспечивающих быстрое высыхание по всей толщине Пк [12].

Указанные системы используются для защиты металлических крупногабаритных изделий, подвергающихся действию агрессивных сред, а также для ремонтной окраски.

Из других областей применения УМ и УС следует отметить использование последних в качестве мембранных уплотнителей бетонной и каменной кладки, в типографских красках.

Лаки. Высокие прочностные характеристики уралкидных материалов позволяют использовать их в лаках для защиты паркета, линолеума, для окраски мебели, изделий спортинвентаря из древесины и армированных стеклопластиков.

Характеристика некоторых марок УМ и УС, выпускаемых зарубежными фирмами, приведена в табл. 3.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать заключение о безусловной целесообразности создания отечественных лакокрасочных материалов на основе уралкидных смол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dean I. C. Chemical Economics Handbook. Symposium in Brussel, March 1971, p. 552, 6020A—6022B.
2. Brushwell W. Am. Paint J., 1970, v. 55, p. 21, 74.
3. Brushwell W. Am. Paint J., 1970, v. 55, p. 25, 81.
4. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 8, S. 769.
5. Paint Varn. Prod., 1969, v. 55, No 1, p. 33.
6. Levinson S. B. Am. Paint J., 1969, v. 54, No 43, p. 76—93.
7. Taft D. J. Paint Technol., 1970, v. 42, No 550.
8. Paint Oil Colour J. Resins Supplem., 1969, v. 155, No 3687.
9. Deutsche Farben-Z., 1967, Bd. 21, Nr 7, S. 297.
10. Bayer Informationen für das Lackgebiet, 1968.
11. Meckbach D. Double liaison, 1966, No 136, p. 1539—1545.
12. Cornelius D. Pigment and Resin Technology, 1972, march, p. 28—32.

13. Banov A. Am. Paint J., 1969, v. 54, No 26, p. 46.
14. ICI Technical Information "Urethane Oils from Suprasec 2100 and 2200", 1966.
15. Jolley A. C. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1964, v. 47, No 12, p. 919.
16. Bayer Informationen für das Lackgebiet, 1970.
17. Bailley M. E. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, No 4, p. 794—797.
18. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 2, S. 124a.
19. Deutsche Farben-Z., 1967, Bd. 21, Nr 12, S. 593.
20. Paint Manuf., 1968, v. 38, No 5, p. 57.
21. Resinotes, 1968, No 20, p. 13—16.
22. Deutsche Farben-Z., 1968, Bd. 22, Nr 11, S. 515.
23. Paint Manuf., 1969, v. 39, No 7, p. 51.
24. Paint Technol., 1969, v. 33, No 3, p. 32—61.
25. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1969, v. 52, No 5, p. 476—479.
26. Paint Manuf., 1968, v. 38, No 4, p. 43.
27. Surface Coatings, 1968, v. 4, No 1, p. 31.
28. Farbe+Lack, 1969, Bd. 75, Nr 12, S. 1331.
29. Bayer Informationen für das Lackgebiet, 1968.
30. Kregar Dr. E. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 2, S. 115—124.
31. Farbe+Lack, 1968, Bd. 74, Nr 6, S. 578.
32. Deutsche Farben-Z., 1969, Bd. 23, Nr 5, S. 233.
33. Deutsche Farben-Z., 1969, Bd. 23, Nr 1, S. 33, 37—38.

Хроника

Актив работников химической промышленности

19 февраля в Москве проходил Всесоюзный актив работников химической промышленности, посвященный итогам работы химической промышленности за 1973 год и задачам развития отрасли в 1974 году.

В работе актива приняли участие руководители предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций, ученые, передовики производства. На активе присутствовали Заместитель Председателя Совета Министров СССР Н. А. Тихонов, секретари ЦК компартий союзных республик, министры, ответственные работники ЦК КПСС, секретари ряда городских и областных комитетов партии.

Доклад перед собравшимися сделал Министр химической промышленности Л. А. Костандов. В прениях выступили руководители всесоюзных объединений, директора предприятий, передовики производства.

В своем докладе Министр отметил, что советские химики хорошо потрудились в 1973 году. В результате широко развернувшегося в отрасли социалистического соревнования досрочно завершено выполнение годового плана. Объем производства химической продукции в 1973 году по сравнению с 1972 годом увеличился на 12 процентов. Сверх годового плана реализовано продукции более чем на 200 млн. рублей. Выработано дополнительно к плану 800 тыс. тонн минеральных удобрений, 5,3 тыс. тонн химических средств защиты растений, 24 тыс. тонн пластических масс и синтетических смол, 23 тыс. тонн лакокрасочных материалов и много другой продукции. Население нашей страны получило от химиков товаров народного потребления на сумму 1,2 млрд. рублей.

Проделана значительная работа в области капитального строительства. По сравнению с 1972 годом объем строительно-монтажных работ возрос на 25 процентов. Введены в строй крупные мощности по производству минеральных удобрений, аммиака, серной кислоты, соды каустической, химических средств защиты растений, химических волокон, пластических масс.

На предприятиях Министерства освоено около 800 новых видов химической продукции, усовершенствовано и создано вновь 900 технологических процессов.

Большая работа была проделана в отрасли по повышению качества продукции. Более 170 химических продуктов удостоены Государственного Знака качества, в том числе 14 марок лакокрасочных материалов.

Самоотверженный труд работников химической промышленности получил высокую оценку — двадцати одному предприятию и организации присуждены Красные Знамена ЦК КПСС, Совета Министров СССР, ВЦСПС и ЦК ВЛКСМ. В их числе передовое предприятие лакокрасочной промышленности — Черкесский химический завод. Восьми представителям химической промышленности за выдающиеся успехи в выполнении плана 1973 года присуждено высокое звание Героя Социалистического Труда.

Как в докладе, так и в выступлениях участников актива, отмечалось, что несмотря на успехи, достигнутые работниками химической промышленности в третьем году пятилетки, отдельные предприятия не справились с выполнением плана, что несомненно сказалось на общих показателях отрасли.

В качестве причин указанного положения указывалось отставание в строительстве новых объектов, плохое использование действующих и освоение вновь вводимых мощностей, медленное внедрение новой техники, недостаточная связь предприятий с научно-исследовательскими и проектными организациями.

Критике на активе подверглось и Всесоюзное объединение «Союзкраска», которое не обеспечило ввод в действие ряда производственных мощностей и не создало необходимый задел для пусковых объектов 1974 года. Кроме того, отдельные предприятия объединения допустили отставание в выполнении заданий по росту производительности труда, предусмотренных пятилетним планом на 1973 год.

Серьезные претензии были высказаны в выступлении секретаря Крымского обкома партии тов. А. М. Рощупкина по поводу неудовлетворительной работы Крымского завода двуокиси титана. Завод сорвал нормативные сроки освоения мощностей по производству двуокиси титана и аммофоса.

Активом было принято решение, содержащее ряд мероприятий, направленных на обеспечение досрочного завершения плана 1974 года и пятилетнего плана в целом.

Участники совещания приняли высокие социалистические обязательства на 1974 год.

Собрание актива работников химической промышленности заверило Центральный Комитет КПСС и Советское правительство, что работники химической промышленности отдадут свои силы, знания и опыт для претвореня в жизнь решений XXIV съезда партии.

Прессцентр Министерства химической промышленности СССР

НАГРАЖДЕНИЕ РАБОТНИКОВ ПРЕДПРИЯТИЙ И ОРГАНИЗАЦИЙ В/О «СОЮЗКРАСКА»

Указом Президиума Верховного Совета СССР от 15 февраля 1974 г. за успехи в выполнении и перевыполнении планов 1973 г. и принятых социалистических обязательств 184 рабочих и инженерно-технических работников предприятий и организаций Министерства химической промышленности СССР награждены орденами и медалями СССР, в том числе следующие работники лакокрасочной промышленности:

ОРДЕНОМ ЛЕНИНА

1. **Белоусов Василий Алексеевич** — аппаратчик Ярославского химкомбината.
2. **Выборной Федор Васильевич** — ст. аппаратчик Загорского ЛКЗ.
3. **Мухатдинов Хадиат Валеевич** — бригадир слесарей Челябинского ЛКЗ.

ОРДЕНОМ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

1. **Алавиани Отари Власович** — аппаратчик Кутаисского литопонного завода.
2. **Бурлин Павел Михайлович** — ст. аппаратчик Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции.
3. **Лепихов Василий Дмитриевич** — ст. аппаратчик Черкесского химзавода.
4. **Ломский Георгий Васильевич** — ст. аппаратчик Одесского ЛКЗ.
5. **Цахилов Захар Саслоанбекович** — директор Черкесского химзавода.

ОРДЕНОМ ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ

1. **Астахов Василий Михайлович** — колорист Рижского ЛКЗ.
2. **Белоусов Дмитрий Михайлович** — аппаратчик Челябинского ЛКЗ.
3. **Вдовик Иван Иосифович** — слесарь Днепропетровского ЛКЗ им. М. В. Ломоносова.
4. **Викторова Зинаида Петровна** — аппаратчица ЛПО «Лакокраска».
5. **Гаваншрейдер Петр Менделевич** — начальник цеха Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции.
6. **Глушенков Геннадий Николаевич** — Ярославский химкомбинат
7. **Гордиенко Варвара Андреевна** — бригадир фасовщиков Черкесского химзавода
8. **Греков Владимир Константинович** — токарь Загорского ЛКЗ
9. **Гулявина Наталья Сергеевна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
10. **Джангавадзе Алим Семенович** — ст. аппаратчик Кутаисского литопонного завода
11. **Добрякова Людмила Ивановна** — начальник цеха ЛПО «Лакокраска»
12. **Золотарева Людмила Серафимовна** — аппаратчица Нижне-Мальцевского завода
13. **Кацадзе Петр Луарсабович** — начальник цеха Кутаисского литопонного завода
14. **Колобахов Лакман Ибрагимович** — грузчик Черкесского химзавода
15. **Котеленко Николай Егорович** — бригадир слесарей Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
16. **Кошелев Иван Михайлович** — ст. аппаратчик Челябинского ЛКЗ
17. **Кравец Леонид Иванович** — аппаратчик Киевского завода лаков и красок
18. **Кузин Юрий Константинович** — газоэлектросварщик Ярославского химкомбината
19. **Лебедева Зоя Федоровна** — сливщица Загорского ЛКЗ
20. **Лесин Александр Иванович** — шофер Черкесского химзавода

21. **Локтева Тамара Ивановна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
22. **Ломов Константин Дмитриевич** — аппаратчик Ярославского химкомбината
23. **Лупинов Владимир Александрович** — аппаратчик Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
24. **Муратов Акзама** — начальник цеха Ташкентского ЛКЗ
25. **Окишева Ирина Константиновна** — зам. начальника цеха Челябинского ЛКЗ
26. **Пантелеева Елизавета Петровна** — сливщица Ярославского химкомбината
27. **Прибылов Александр Васильевич** — ст. аппаратчик Ярославского химкомбината
28. **Пухатова Алевтина Григорьевна** — станочница Ярославского химкомбината
29. **Радченко Нина Григорьевна** — ст. аппаратчица Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
30. **Ратников Николай Петрович** — рабочий Загорского ЛКЗ
31. **Савченко Михаил Григорьевич** — аппаратчик Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
32. **Салова Тамара Ивановна** — сливщица Загорского ЛКЗ
33. **Свисюк Мария Парамоновна** — бригадир Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
34. **Сергеев Виктор Васильевич** — ст. аппаратчик Ярославского химкомбината
35. **Сидорова Татьяна Павловна** — аппаратчица Челябинского ЛКЗ
36. **Смолякова Людмила Петровна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
37. **Соловьянов Анатолий Иванович** — слесарь-монтажник Черкесского химзавода
38. **Струнников Анатолий Геннадиевич** — ст. аппаратчик Ярославского химкомбината
39. **Суслов Викентий Александрович** — зам. начальника цеха Ярославского химкомбината
40. **Сухова Антонина Ивановна** — аппаратчица Челябинского ЛКЗ
41. **Храмцов Родион Ефремович** — слесарь Кутаисского литопонного завода
42. **Цесаренко Анна Кузьминична** — фасовщица Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
43. **Цинаридзе Гриша Нестерович** — слесарь Кутаисского литопонного завода
44. **Шмалько Мария Григорьевна** — аппаратчица Днепропетровского ЛКЗ им. М. В. Ломоносова
45. **Шульженко Валентин Иванович** — бригадир эл. слесарей Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
46. **Шульпина Альбина Павловна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
47. **Шуничев Александр Александрович** — слесарь Харьковского завода «Красный химик»

ОРДЕНОМ «ЗНАК ПОЧЕТА»

1. **Андреев Борис Тимофеевич** — электрокарщик Загорского ЛКЗ
2. **Анкудинов Александр Николаевич** — ст. аппаратчик Загорского ЛКЗ
3. **Бердзенишвили Ольга Александровна** — аппаратчица Кутаисского литопонного завода
4. **Бородина Ольга Титовна** — аппаратчица Харьковского завода «Красный химик»
5. **Вдовенко Валентин Сергеевич** — слесарь Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
6. **Выборнова Тамара Павловна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
7. **Геращенко Лидия Михайловна** — токарь Челябинского ЛКЗ

8. **Гричанин Лев Васильевич** — ст. аппаратчик Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
9. **Давыдов Иван Филиппович** — слесарь Опытного завода ГИПИ ЛКП
10. **Дегтярев Виктор Маркиянович** — аппаратчик Челябинского ЛКЗ
11. **Дрика Георгий Георгиевич** — сливщик Одесского ЛКЗ
12. **Думнов Михей Андреевич** — мастер Ярославского химкомбината
13. **Дычек Георгий Николаевич** — ст. аппаратчик Лидского ЛКЗ
14. **Дяченко Николай Степанович** — начальник цеха Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
15. **Зажигин Николай Анатольевич** — начальник цеха Ярославского химкомбината
16. **Заря Тамара Алексеевна** — аппаратчица Черкесского химзавода
17. **Кабин Вячеслав Павлович** — ст. аппаратчик Ярославского химкомбината
18. **Калиберда Валентина Тимофеевна** — рабочая Львовского ЛКЗ
19. **Калошина Ольга Павловна** — лаборантка Ярославского химкомбината
20. **Кожарин Алексей Семенович** — начальник цеха Челябинского ЛКЗ
21. **Козенко Римма Ивановна** — мойщица тары Ярославского химкомбината
22. **Кочнева Вера Ильинична** — краскотер Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
23. **Кузнецов Семен Семенович** — шофер Ярославского химкомбината
24. **Кучумей Иван Ефимович** — ст. аппаратчик Днепропетровского ЛКЗ им. Ломоносова
25. **Летучий Михаил Максимович** — слесарь Ждановского ультрамаринового ЛКЗ
26. **Лемищенко Николай Николаевич** — аппаратчик Таганрогского филиала Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
27. **Малюганова Александра Ивановна** — мойщица тары Загорского ЛКЗ
28. **Мартынов Владимир Васильевич** — начальник цеха Загорского ЛКЗ
29. **Мацак Вера Игнатьевна** — повар ОРС Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
30. **Мишенькина Алевтина Александровна** — лаборантка Ярославского химкомбината
31. **Нарышкина Надежда Сергеевна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
32. **Очкас Антон Алексеевич** — главный инженер Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
33. **Пацеев Петр Александрович** — бригадир Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
34. **Пищикова Светлана Николаевна** — начальник цеха Черкесского химзавода
35. **Попова Анна Борисовна** — аппаратчица Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
36. **Поплавец Валентина Васильевна** — аппаратчица Днепропетровского ЛКЗ им. М. В. Ломоносова
37. **Потемкин Юрий Владимирович** — бригадир Ярославского химкомбината
38. **Привезенцева Галина Анатольевна** — начальник смены Загорского ЛКЗ
39. **Проскурина Мария Леонтьевна**—аппаратчица Черкесского химзавода
40. **Робакидзе Александр Михайлович** — начальник цеха Кутаисского литопонного завода
41. **Сафронова Дарья Александровна** — сливщица Загорского ЛКЗ
42. **Сироткин Евгений Васильевич** — токарь Нижне-Мальцевского химзавода
43. **Старостина Галина Александровна** — нач. смены Ярославского химкомбината
44. **Тлимахов Али Ибрагимович** — слесарь Черкесского химзавода
45. **Ушакова Римма Николаевна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
46. **Федоров Юрий Яковлевич** — аппаратчик ЛПО «Лакокраска»
47. **Хазиева Зинаида Салаватовна** — аппаратчица ЛПО «Лакокраска»
48. **Харина Евдокия Михайловна** — фасовщица Челябинского ЛКЗ
49. **Хмеля Владимир Федосеевич** — аппаратчик ЛПО «Лакокраска»

50. **Хохлачев Николай Николаевич** — секретарь парткома Черкесского химзавода
51. **Шаповалов Иван Николаевич** — аппаратчик Черкесского химзавода
52. **Шевяков Виктор Петрович** — электромонтер Ярославского химкомбината
53. **Шехонова Фаина Павловна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
54. **Шилков Владимир Васильевич** — аппаратчик Челябинского ЛКЗ
55. **Яковлева Екатерина Степановна** — аппаратчица Ташкентского ЛКЗ

МЕДАЛЬЮ «ЗА ТРУДОВУЮ ДОБЛЕСТЬ»

1. **Борисова Валентина Ивановна** — кладовщица Ярославского химкомбината
2. **Вершинин Николай Дмитриевич** — бригадир Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
3. **Весендин Василий Гаврилович** — слесарь Ярославского химкомбината
4. **Воробьев Виктор Дмитриевич** — слесарь Нижне-Мальцевского химзавода
5. **Головкина Лидия Ивановна** — аппаратчица Пермского ЛКЗ
6. **Голощапов Геннадий Васильевич** — бригадир Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
7. **Зинченко Валентина Александровна** — аппаратчица Котовского ЛКЗ
8. **Зорина Мария Михайловна** — рабочая Черкесского химзавода
9. **Лимонова Людмила Михайловна** — бригадир Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
10. **Михайленко Анна Георгиевна** — аппаратчица Челябинского ЛКЗ
11. **Михайлин Виктор Николаевич** — инструментальщик Черкесского химзавода
12. **Мусиенко Дмитрий Семенович** — слесарь Криворожскогоурикового завода
13. **Осипов Григорий Григорьевич** — столяр Загорского ЛКЗ
14. **Петухова Инна Леонидовна** — аппаратчица Челябинского ЛКЗ
15. **Попова Ольга Федоровна** — ст. аппаратчица Лидского ЛКЗ
16. **Птицина Тамара Петровна** — ст. рабочая Загорского ЛКЗ
17. **Регежа Виталий Игнатович** — токарь Рижского ЛКЗ
18. **Рухер Дмитрий Андреевич** — слесарь Киевского ЛКЗ
19. **Сазонов Георгий Павлович** — мойщик тары Ярославского химкомбината
20. **Семенько Мария Иосифовна** — упаковщица Журавского охрового завода
21. **Смородинова Клавдия Павловна** — штамповщица Ташкентского ЛКЗ
22. **Соболева Валентина Николаевна** — ст. колорист Ярославского химкомбината
23. **Сырцов Виктор Васильевич** — слесарь Пермского ЛКЗ
24. **Трофимова Мария Егоровна** — аппаратчица ЛПО «Лакокраска»
25. **Тупицкий Александр Васильевич** — бригадир электрообмотчиков Черкесского химзавода
26. **Харатишвили Гемели Северьянович** — ст. аппаратчик Кутаисского литопонного завода
27. **Хвостикова Екатерина Васильевна** — ст. аппаратчик Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
28. **Хлынов Николай Тимофеевич** — слесарь Челябинского ЛКЗ
29. **Шапкин Леонид Алексеевич** — слесарь Ярославского химкомбината

МЕДАЛЬЮ «ЗА ТРУДОВОЕ ОТЛИЧИЕ»

1. **Александрова Евгения Леонидовна** — слесарь Ярославского химкомбината
2. **Андрианова Нина Ивановна** — электромонтер Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
3. **Арсенькин Александр Трофимович** — слесарь Нижне-Мальцевского химзавода
4. **Афанасьев Алексей Федорович** — машинист Журавского охрового завода

5. **Баранов Алексей Дмитриевич** — ст. аппаратчик ЛПО «Лакокраска»
6. **Богданова Любовь Егоровна** — аппаратчица Черкесского химзавода
7. **Бубен Павел Романович** — аппаратчик Лидского ЛКЗ
8. **Вардосонидзе Вера Батломовна** — аппаратчица Кутаисского литопонного завода
9. **Велицян Зоя Александровна** — аппаратчица Черкесского химзавода
10. **Воронина Анна Ивановна** — ст. аппаратчица Нижне-Мальцевского химзавода
11. **Гамаль Иван Николаевич** — аппаратчик Черновицкого химзавода
12. **Гребенюк Виктор Федорович** — бригадир Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
13. **Данилов Геннадий Анатольевич** — механик Ярославского химкомбината
14. **Драчева Ольга Ивановна** — лаборантка Ярославского химкомбината
15. **Деревякин Павел Михайлович** — ст. аппаратчик Котовского ЛКЗ
16. **Ефимов Юрий Васильевич** — бригадир слесарей Загорского ЛКЗ
17. **Захарова Мария Федосеевна** — машинист теплопункта Челябинского ЛКЗ
18. **Золотько Лидия Семеновна** — аппаратчица Рижского ЛКЗ
19. **Карпова Валентина Тихоновна** — аппаратчица Ярославского химкомбината
20. **Киселева Мария Ивановна** — сварщица Челябинского ЛКЗ
21. **Кишаева Роза Чигбановна** — ст. рабочая Черкесского химзавода
22. **Койчев Мерби Абдулаханович** — ст. аппаратчик Черкесского химзавода
23. **Кошелев Алексей Васильевич** — токарь Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
24. **Крысина Татьяна Георгиевна** — контролер-лаборант Нижне-Мальцевского химзавода
25. **Нефедов Евгений Иванович** — электрослесарь Загорского ЛКЗ
26. **Остапущенко Вера Андреевна** — сборщик-упаковщик Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
27. **Павленко Иван Никифорович** — аппаратчик Ташкентского ЛКЗ
28. **Попов Виктор Александрович** — начальник смены Челябинского ЛКЗ
29. **Проказин Юрий Александрович** — сливщик Ярославского химкомбината
30. **Симончик Алексей Михайлович** — начальник смены Челябинского ЛКЗ
31. **Скальская Анна Ивановна** — фасовщица Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
32. **Соболь Мария Васильевна** — бригадир фасовщиков Минского ЛКЗ
33. **Соколова Алевтина Георгиевна** — ст. мастер Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции
34. **Страшнова Валентина Васильевна** — аппаратчица Завода художественных красок
35. **Тереляк Зиновий Стефанович** — ст. аппаратчик Бориславского химзавода
36. **Тихоновская Ольга Васильевна** — аппаратчица Крымского завода пигментной двуокиси титана им. 50-летия СССР
37. **Трофимова Майя Александровна** — аппаратчица ЛПО «Лакокраска»
38. **Тюрин Виктор Иванович** — электромонтер Ярославского химкомбината
39. **Фиртич Галина Николаевна** — кладовщица Ярославского химкомбината
40. **Хайркизов Хызыр Халитович** — ст. аппаратчик Черкесского химзавода
41. **Хохлов Николай Леонтьевич** — аппаратчик Завода художественных красок
42. **Чапидзе Муради Левонович** — штамповщик Кутаисского литопонного завода
43. **Чаусов Александр Трофимович** — бригадир слесарей Минского ЛКЗ
44. **Чурилов Михаил Ильич** — слесарь Ташкентского ЛКЗ
45. **Шульгина Тамара Петровна** — весовщица Ростовского химзавода им. Октябрьской Революции

РЕФЕРАТЫ

УДК 667.612.6:667.621.64

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ *ЦИС*-БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ, Абиссова Н. С., Могилевич М. М., Суханова Н. А., Туров Б. С., Уставщиков Б. Ф., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 9—11.

Исследовалась способность к пленкообразованию низкомолекулярных *цис*-полибутадиенов, а также их композиций с растительными маслами. Установлены условия предварительной обработки каучуков для применения их в качестве пленкообразователей. Изучено влияние условий пленкообразования на физико-механические свойства покрытий. Табл. 3, лит. ссылок 11.

УДК 661.8:667.622.114.724

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФЛОТОБАРИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИТОПОНА, Гербильский Е. И., Горохова Л. Д., Драгулин Э. М., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 11—12.

Приведены результаты исследования процесса восстановления флотационного барита и выщелачивания полученного плава в производстве литопона. Показано, что восстановление барита наиболее полно протекает при соотношении $BaSO_4 : C = 10 : 2 - 10 : 2{,}5$ и 1000—1100 °C. Установлено, что литопон, синтезированный на основе раствора BaS, полученного из флотобарита, отвечает требованиям ГОСТ на литопон. Табл. 1, лит. ссылок 3.

УДК 678.675.4:621.315.6

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭМАЛЬЛАКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРАМИДОВ С ИЗОЦИАНУРАТНЫМИ ЦИКЛАМИ, Кочнова З. А., Сорокин М. Ф., Кривопалова И. С., Кучина Т. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 13—14.

Исследовано влияние введения N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата на свойства полиэфирамидов из диметилтерефталата, этилен- и диэтиленгликоля и триметилолпропана. Показано, что введение N-трис-(2-гидроксиэтил)-изоцианурата позволяет улучшить стойкость покрытий к термостарению и получить эмальпровода, которые по свойствам превосходят выпускаемые промышленностью. Табл. 3, лит. ссылок 3.

УДК 667.622.114.851.1

ПОВЫШЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ КАДМИЕВЫХ ПИГМЕНТОВ, Рискин И. В., Калинская Т. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 15—17.

Установлена зависимость между интенсивностью и удельной поверхностью сульфида кадмия. Показано, что повышение температуры прокаливания способствует уменьшению интенсивности пигмента. Введение SiO_2 при синтезе сульфида кадмия оказывает специфическое влияние, вызывая увеличение интенсивности и термостойкости пигмента. Табл. 2, лит. ссылок 7, илл. 2.

УДК 678.674:665.545.551

МОДИФИКАЦИЯ ПЕНТАФТАЛЕВЫХ ЛАКОВЫХ СМОЛ ГИДРОКСИЛИРОВАННЫМИ *α-олефинами,* Шаповалов Л. Д., Веденов Г. Н., Скродская Т. С., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 17—18.

Исследовано влияние 1,2-гликолей на свойства пентафталевых смол и покрытий на их основе. Показано, что покрытия на основе синтезированных смол по физико-механическим свойствам не уступают, а по защитным превосходят покрытия на основе ПФ-053 и ПФ-060. Лит. ссылок 3.

УДК 667.622.118.22:620.18

О СТРУКТУРЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С КИСЛОРОДОМ, Антипов И. В., Липкес Я. М., Гофман Л. М., Сушко Т. П., Спичников В. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 18—20.

Показано, что при проведении процесса взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом до 800 °C образуется двуокись титана анатазной кристаллической структуры. С повышением температуры процесса образуется смешанная кристаллическая структура. В температурном интервале 800—1100 °C и времени пребывания 20—40 с превращения анатаза в рутил не наблюдается. Заметное превращение происходит при 1300 °C. Повышение содержания рутила при увеличении расхода тетрахлорида титана при температуре процесса 1000 °C свидетельствует об образовании зародышей рутила непосредственно в процессе химического взаимодействия, что подтверждается результатами опытов с введением небольших количеств рутилирующих добавок (H_2O, $TiCl_3$ и др.), образующих зародышевые центры кристаллизации рутильной структуры. Лит. ссылок 10, илл. 4.

УДК (678.026.3+667.51):539.219.2

ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГУЛИРОВАНИЯ УСАДОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОКРЫТИЯХ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, Семенченко В. К., Санжаровский А. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 21—23.

Исследовано влияние концентрации и дисперсности порошкообразных наполнителей с несферической формой частиц на внутренние усадочные напряжения ($\sigma_в$) в полимерных покрытиях. Установлен эффект влияния наполнителей на внутренние усадочные напряжения при изменении дисперсности вводимых частиц. Эффект заключается в том, что низкодисперсные наполнители снижают, а высокодисперсные — повышают $\sigma_в$ в покрытиях, сформированных из линейных аморфных полимеров. Табл. 1, лит. ссылок 5, илл. 3.

УДК 539.1.044:678.029.72

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПОЛИОЛОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ, Рудная Г. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 23—26.

Обзор зарубежной литературы. Лит. ссылок 45.

УДК 678.026.3:62-492.2

ОБ ОПТИМАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПИГМЕНТА В ПОРОШКОВОЙ КРАСКЕ, Фартунин В. И., Алексеев С. М., Козлов Л. В., Якубович С. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 27.

Изучено распределение частиц двуокиси титана в полиметилметакрилате при помощи электронной и световой микроскопии. Показано, что при полимеризации мономернаполненных систем в присутствии поверхностно-активного полимера достигается однородное распределение пигментных частиц в полимере. Лит. ссылок 3, илл. 1.

УДК 66.099.5:678.027.776:54-124+667.622.51

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРНАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ, Козлов Л. В., Алексеев С. М., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 28—29.

Изучено влияние количества пигмента, скорости перемешивания, соотношения мономерной и водной фаз на средний размер и степень полидисперсности частиц в процессе суспензионной полимеризации мономернаполненных систем. Рассмотрено влияние указанных факторов на равномерность распределения пигмента в образовавшихся частицах. Показано, что суспензионная полимеризация таких систем применима для получения порошковых красок и подчиняется в основном закономерностям суспензионной полимеризации. Однако введение пигмента в мономерную фазу оказывает существенное влияние на характер распределения и размер образующихся частиц в процессе полимеризации. Табл. 1, лит. ссылок 7.

УДК 678.027.776:547.361:547.37:667.612.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРОЦЕССЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ, Могилевич М. М., Краснобаева В. С., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 29—30.

Изучалась полимеризация аллиловых эфиров различного строения при их пленкообразовании на воздухе. Установлены и объяснены особенности полимеризации, обусловленные ее проведением в пленках в присутствии кислорода. Предложены способы интенсификации пленкообразования олигомерных аллиловых эфиров в условиях естественной сушки. Табл. 1, лит. ссылок 5, илл. 1.

УДК 678.026.3:62-492.2

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ, Мулин Ю. А., Яковлев А. Д., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 30—32.

Сравнительные исследования покрытий из полиэтиленов разных марок, различающихся степенью кристалличности (от 62 до 93%), показали преимущества низкокристаллических полимеров — полиэтилена высокого давления и сополимера этилена с 7 мол. % пропилена. Покрытия из этих полимеров характеризуются пониженными внутренними напряжениями, более высокой эластичностью и обладают повышенными запасом прочности и стойкости к растрескиванию. Применение термостабилизаторов дает возможность заметно улучшить механические и антикоррозионные свойства покрытий и сделать их пригодными для длительной эксплуатации. Табл. 2, лит. ссылок 10, илл. 2.

УДК 667.637.233.3:629.12.011.71

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕОБРАСТАЮЩИХ КРАСОК С ОЛОВООРГАНИЧЕСКИМИ ТОКСИНАМИ, Гуревич Е. С., Синельникова Н. Р., Фрост Е. И., Щербакова Л. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 33—34.

Установлена эффективность введения в необрастающие краски с медными ядами оловоорганических соединений. Предполагается выпуск опытных партий необрастающих красок в применением *бис*-трибутилоловоокиси. Табл. 3, лит. ссылок 19.

УДК 678.026.37

ВЫБОР ТИПА НЕЙТРАЛИЗАТОРА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ РЕЗИДРОЛА, Щеголева В. С., Крылова И. А., Спасов В. А., Иванова Л. В., Исакина Р. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 35—37.

На примере резидрола исследовано влияние типа нейтрализатора на физико-химические свойства системы, процесс электроосаждения, химический состав и структуру покрытий. Установлено, что при нейтрализации диэтилентриамином происходит химическое взаимодействие его с пленкообразующим с образованием амидных групп. В результате значительного возрастания жесткости осадка (и увеличения поляризационной составляющей) электросопротивление его также растет, что позволяет рекомендовать диэтилентриамин в качестве добавки, повышающей рабочее напряжение ванны электроосаждения. Табл.. 1, лит. ссылок 12, илл. 3.

УДК 667.6:678.643'42'5+547.495.1

ЭПОКСИДНО-УРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С ПОВЫШЕННЫМИ ЗАЩИТНО-ДИФФУЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ, Смехов Ф. М., Якубович С. В., Санжаровский А. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 37—39.

С помощью емкостно-омического метода исследованы защитно-диффузионные свойства лаковых покрытий на основе эпоксидных смол разных молекулярных весов (1000—50000) и диизоцианатов различного строения.

Показано, что использование смол с мол. весами 2500—4000 и менее полярных отвердителей дает возможность получать покрытия с высокими защитно-диффузионными показателями. Табл. 2, лит. ссылок 14, илл. 2.

УДК 667.6.667.044.333.1

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ БЕСЦВЕТНЫХ ЛАКОВ ДЛЯ ПЛАСТМАСС, Дякин В. М., Ширяева Л. В., Лельчук Ш. Л., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 39—41.

Показана возможность применения промышленных бесцветных лаков с добавками поверхностно-активных веществ для антистатических прозрачных покрытий изделий из пластмасс. Рекомендуются лаки АК-113, цапон-951, АС-82 с добавкой 0,5% алкамона ДС. Табл. 2, лит. ссылок 6, илл. 1.

УДК 667.6:678.643'42'5

ПОКРЫТИЯ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЭТИНОЛЕВО-ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ, Овчиян В. Н., Абалян Н. П., Мирзоян М. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 41—42.

Разработаны экономичные по сравнению с чисто эпоксидными материалы на оснoве этинолевого и эпоксидного лаков. Установлено, что лишь композиции, содержащие 75 об. % и более этинолевого лака, способны самоотверждаться при комнатной температуре. Показаны высокие химическая стойкость и физико-механические свойства этинолево-эпоксидных композиций. Табл. 2, лит. ссылок 5, илл. 1.

УДК 621. 795.3:667.636.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ ПО ДЕРЕВУ ЛАКОМ МЧ-52 ПО ИЗМЕНЕНИЮ ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ, Лутошкина Г. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 43—44.

Взамен визуальной оценки предложено определять изменение защитных свойств покрытий на древесных подложках по относительным величинам изменения разбухания или водопоглощения подложек. Установлена аналитическая зависимость между относительными изменения-

ми защитных и декоративных свойств покрытий. Она позволяет определять время ремонтной лакировки (восстановления покрытия), а также определять защитные свойства покрытия в любой момент времени. Табл. 1, лит. ссылок 4, илл. 1.

УДК 667.6:678.643'42'5:«401.7»

ЗАВИСИМОСТЬ СРОКА СЛУЖБЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНЫХ ГАЗАХ ОТ ТОЛЩИНЫ, Цингарели Е. П., Оржаховский М. Л., Нагорнякова Г. А., Клинов И. Я., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 44—45.

Установлено, что долговечность лакокрасочных покрытий в агрессивных газах прямо пропорциональна толщине покрытия сверх критической. Таким образом, зная долговечность пленки одной толщины, можно прогнозировать срок службы покрытий, имеющих другие толщины. Лит. ссылок 5, илл. 2.

УДК 667.644.3:597.212

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ В ПОТОКЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, Малышев М. Ф., Резников М. Я., Клебанов Г. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 53—54.

Описан принцип действия прибора для измерения в потоке диэлектрической проницаемости лакокрасочных материалов, применяемых для окраски в электрическом поле. Прибор внедрен в производство и эксплуатируется на ряде предприятий. Илл. 1.

УДК 667.612.82

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ И СТЕПЕНИ ВЫСЫХАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, Карякина М. И., Шмайн Р. Е., Фридлянская О. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 50—51.

Описан метод оценки времени и степени высыхания лакокрасочных материалов, основанный на определении прилипания к покрытию стеклянных шариков или бумаги под известной нагрузкой. Высыхание характеризуется семью степенями. Метод рекомендован для внесения в Государственный стандарт. Табл. 2, лит. ссылок 4, илл. 1.

УДК 620.179.4

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СПОСОБОМ СДВИГА, Смирнова Т. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 52—53.

Описан новый метод определения адгезии лакокрасочных покрытий способом сдвига при сжатии, пригодный для покрытий на различных видах материалов, с различной обработкой поверхности, в широком интервале температур. Метод дает возможность получить оценку адгезии в абсолютных единицах (Н/см²). Лит. ссылок 8, илл. 2.

УДК 678.029.72:678.652'41'21+678.652'737'21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ СТАРЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ, Иванчева Е. Г., Збыковская Н. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 49—50.

Изучено изменение свойств покрытий на основе мочевино- и меламино-формальдегидных смол в процессе старения. Показано, что показателем, характеризующим старение, может служить изменение содержания азота. Табл. 3, лит. ссылок 9.

УДК 667.612:667.622.3

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАСЛОЕМКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ, Баранов Б. А. Май Л. С., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 47—49.

Предложен метод определения маслоемкости путем измерения адсорбции льняного масла на органических пигментах при обработке их раствором масла в уайт-спирите. Ошибка определения не превышает (±)3%. Табл. 1, лит ссылок 22.

УДК 541.18.04:667.622.1

ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ КОАГУЛЯЦИИ ПИГМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ, Бобыренко Ю. Я., Борзенкова Л. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 54—55.

Описан прибор для турбидиметрического изучения кинетики коагуляции пигментных суспензий и приведены экспериментальные кривые коагуляции суспензии двуокиси титана. Илл. 4.

УДК 543.257:547.538.141:678.674

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИРОЛА В ПОЛИЭФИРНЫХ ЛАКАХ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ, Ермолаева Т. А., Полотнюк И. А., Горшечникова Н. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 45—47.

Предложен инструментальный метод определения содержания стирола в полиэфирных лаках с помощью «Определителя бромных чисел» типа БЧ-2, рекомендованный для включения в проект новых ТУ на лак ПЭ-246. Табл. 3, лит. ссылок 3, илл. 1.

УДК 667.622:118.22:620.168.336

ЦЕНТРИФУГАЛЬНЫЙ МЕТОД ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ДВУОКИСИ ТИТАНА, Хаконов А. И., Лакокрасочные материалы и их применение. 1974, № 2, с. 56

Разработан экспресс-метод определения размеров частиц двуокиси титана на любой стадии производства. Относительная ошибка метода составляет не более ±5%. Табл. 1, лит. ссылок 3.

УДК 543.253:667.629.3:546.815+546.711.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И МАРГАНЦА В СИККАТИВАХ, Морозова С. И., Жанталай Б. П., Прижимова М. Я., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 57.

Разработана полярографическая методика определения свинца и марганца в сиккативах путем сжигания навески по методу Кьельдаля и полярографического анализа полученного раствора. Табл. 1, лит. ссылок 4.

УДК 667.661.23

УСТАНОВКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ БИТУМНЫХ МАСТИК, Дружкин Н. М., Матвеев О. М., Поздеев В. Д., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 58—60.

Изложены преимущества нанесения битумных мастик без их предварительного разжижения растворителем и основные этапы разработки распылительной установки для этой цели. Описана конструкция и дана техническая характеристика установки. Илл. 3.

УДК 621.926.34

МОЩНОСТЬ, ПОТРЕБЛЯЕМАЯ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕЙ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ПИГМЕНТОВ В ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ, И СТЕПЕНЬ ЗАПОЛНЕНИЯ МАТЕРИАЛОМ БАРАБАНА, Варламов В. П., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 60—62.

Показано, что при диспергировании низковязких пигментных паст увеличение степени заполнения барабана шаровой мельницы материалом в широких пределах (от 100 до 600%) практически не сказывается на потребляемой электроприводом мощности. Это открывает возможность повышения производительности мельниц и диспергатора ЛТИ-1, в котором динамика движения шаров аналогична шаровой мельнице. Лит. ссылок 6, илл. 2.

УДК 667.622.2:661.871:66.011

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МАРГАНЦОВОГО ФИОЛЕТОВОГО ПИГМЕНТА, Рискин И. В., Гербильский Е. И., Кашенцева А. К., Мекш С. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 62—63.

Предложено аппаратурное оформление процесса термообработки шихты состава: двуокись марганца — фосфат аммония — фосфорная кислота при синтезе марганцового фиолетового пигмента. В качестве аппарата для термообработки выбран реактор с мешалкой. Разработан режим процесса. По результатам коррозионных испытаний подобраны конструкционные материалы для изготовления аппаратуры. Табл. 1, илл. 1.

УДК 629.114.2:620.197.6:667.661.9

ОКРАСКА УЗЛОВ И ДЕТАЛЕЙ ТРАКТОРОВ МЕТОДОМ СТРУЙНОГО ОБЛИВА, Масляев Н. А., Дубовик А. И., Бершадская Б. Х., Корчагин В. В., Фрейдлина В. С., Ярош А. И., Стумбра Н. Н., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 65—67.

Описан опыт внедрения линии окраски струйным обливом узлов и деталей тракторов на Алтайском тракторном заводе. Приведены особенности конструкции установок струйного облива. Отмечено влияние ряда факторов на качество получаемого покрытия. Лит. ссылок 3, илл. 2.

УДК 667.5.019.23

СВЕТОСТОЙКОСТЬ НОВЫХ ЭМАЛЕЙ МЛ-1100 ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, Беденко И. М., Каневская Е. А., Чернетский А. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 68—70.

Исследована устойчивость блеска и цвета новых эмалей МЛ-1110 под влиянием света различного спектрального состава. Показана высокая светостойкость покрытий (превосходящая эмали МЛ-12), а также возможность ее увеличения путем снижения объемной концентрации пигментов в светлых эмалях. Табл. 1, лит. ссылок 9, илл. 3.

УДК 678.026.37:667.6

ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОФОРЕЗНЫХ ГРУНТОВОК ФЛ-093 НА РЕЗИДРОЛЕ ВА-133, Ковырялова Т. Ф., Нивина О. А., Кузнецова Н. В., Бибиков Ю. В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 70—71.

Информация о грунтовке ФЛ-093 с измененной рецептурой; грунтовка изготавливается лакокрасочным заводом «Победа рабочих» и внедрена на ВАЗ.

УДК 543.876:666.291.3

УЛУЧШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭМАЛЕЙ МЛ-197, Лерман М. Д., Арандт И. Л., Лазарева Н. Н., Старостина Е. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 71—72.

Показана эффективность применения небольших добавок (0,1—0,3%) антиоксиданта циклогексаноноксима с целью уменьшения загустевания и предотвращения образования поверхностной пленки алкидно-меламиновых эмалей МЛ-197 при хранении. Табл. 1.

УДК 667.633.263.3:667.621.4/.5:.002.69

ЗАМЕНА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ЛПО «Лакокраска», Савченкова В. П., Винокурова Т. С., Фокина А. Н., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 64—65.

Проведена работа по замене пищевых растительных масел в серийной лакокрасочной продукции жирными кислотами таллового масла и дистиллированным талловым маслом. Благодаря этому мероприятию достигнут значительный экономический эффект.

УДК 543.3:667.633.263.3

ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА НА ЛАБОРАТОРНОМ ТИТРАТОРЕ ЛТВ-375, Ермолаева Т. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 72.

Предложено использование лабораторного титратора ЛТВ-375 для определения воды в лакокрасочных материалах по методу Фишера. Лит. ссылок 3.

УДК 667.6:(083.75):331.876.1

СНИЖЕНИЕ РАСХОДНЫХ НОРМ — ВАЖНАЯ ЗАДАЧА СОЦИАЛИСТИЧЕСКОГО СОРЕВНОВАНИЯ, Климачева Н. В., Качанов В. Н., Ветухновский З. Б., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 74—75.

Дан анализ заводских норм расхода некоторых видов сырья и материалов на 1974 год по разным заводам. Показано, что снижение норм расхода сырья является важной задачей соревнования — внутризаводского, между заводами и между одноименными цехами. Табл. 3.

УДК 667.629.2.062:66.074.7

ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ПАРОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ, Бегун Л. Б., Кисаров В. М., Кудакова Л. М., Субботин А. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 77—78.

Обследована работа промышленной углеадсорбционной установки рекуперации толуола производительностью по газу 90000 м³/ч. Результаты обследования хорошо согласуются с данными, полученными на опытной установке производительностью по газу 40 м³/ч. Илл. 2.

УДК 543.253:546.815:666.291.3

НАДЕЖНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ СВИНЦА В ЭМАЛЯХ, Спорыхина В. С., Плюхина В. Г., Миркинд Л. А., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 78—80.

Предложен метод определения примесей свинца в эмалях, основанный на извлечении неорганической части эмали путем «мокрого сожжения» смесью серной и азотной кислот (10 : 1) с последующим полярографированием полученного раствора на фоне азотнокислого калия. Ошибка определения ≈4,5% отн. Табл. 3, лит. ссылок 3, илл. 3.

УДК (667.644.3:621.319.7):66.099.5(088.8)

НАНЕСЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ РАСПЫЛИТЕЛЕЙ, Алексеева Т. Н., Серемина Н. И., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 81—84.

Обзор зарубежных патентов. Лит. ссылок 20, илл. 7.

СОДЕРЖАНИЕ

О ТРУДАХ НПО «ЛАКОКРАСПОКРЫТИЕ»

«ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ»

Изд. «ХИМИЯ», 1972, 304 стр., цена 1 р. 36 коп.

В сборнике освещены результаты научно-исследовательских работ, выполненных Научно-исследовательским институтом технологии лакокрасочных покрытий (НИИТЛП).

Эти исследования посвящены вопросам подготовки поверхности металла перед окраской, совершенствованию технологии окраски и сушки промышленных изделий, изучению новых методов окраски и окрасочной аппаратуры, изучению свойств новых лакокрасочных материалов, разработке методов испытаний лакокрасочных покрытий и новых приборов.

Отдельный раздел посвящен перспективам развития окрасочной техники на 1971—1975 гг., методам нормирования лакокрасочных материалов и расчета экономической эффективности, полученной от внедрения рациональных методов подготовки поверхности и новых методов окраски.

Публикуемые статьи рассчитаны на широкий круг инженерно-технических и научных работников. Сборник может быть полезен студентам, специализирующимся по технологии лакокрасочных покрытий.

Указанные труды высылаются по заявкам организаций. Адрес: 141350, г. Хотьково, Московской обл., НПО «Лакокраспокрытие».

Т-04981. Сдано в наб. 8/II 1974 г. Подп. к печ. 22/III 1974 г. Усл. печ. л. 12. Уч.-изд. л. 12,37. Формат бумаги 60×90¹/₈. Тираж 8905 экз. Цена 80 коп. Заказ 178.

Адрес и тел. ред.: 123022, Москва, Д-22, Звенигородское шоссе, д. 3. 259-64-75.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

Москва, изд. «Химия», 1974 г.

КАЗ

Цена 80 коп.

Индекс 70481

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в журнал «Лакокрасочные материалы и их применение», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статья должна быть написана в сжатой и ясной форме и не носить характера отчета о проделанной работе. **Объем ее не должен превышать 6 с машинописного текста, включая список литературы, количество иллюстраций — 5 шт.** (варианты одного и того же рисунка — *а*, *б*, *в*... входят в общий счет). В изложении следует строго придерживаться современной технической терминологии. Категорически следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

2. Рукопись представляется в 2 экземплярах, напечатанных на машинке на одной стороне листа через 2 интервала; с левой стороны оставляются поля 4 см. Рукопись (оба экземпляра) должна быть **подписана всеми авторами** с указанием их адресов и телефонов.

3. Химические и математические формулы и буквенные обозначения величин должны быть четко вписаны чернилами от руки. При этом во избежание ошибок при наборе показатели степени и другие надстрочные знаки необходимо отмечать скобкой ◡ а подстрочные скобкой ◠, заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные — двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$); нуль оставлять без подчеркивания. Греческие буквы обводятся красным карандашом.

4. Таблицы располагают в соответствующих местах текста; каждой из них дается порядковый номер. В таблицах указывается наименование величин и их размерность.

5. Рисунки и графики должны быть выполнены тушью на белой бумаге или кальке, с указанием на обороте номера рисунка и фамилии автора статьи. На полях рукописи указывается место рисунка, в тексте ссылка на него. Перечень подписей к иллюстрациям следует приложить к рукописи на отдельном листе.

6. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка, в порядке их упоминания в тексте. Список должен быть оформлен следующим образом:

а) книги и монографии — фамилии и инициалы авторов, название книги, порядковый номер издания (начиная со второго издания), том, выпуск, сведения о переводе, инициалы, и фамилия редактора (для переводных изданий), место издания, издательство, год издания, общее количество страниц в книге и те, которыми пользовались;

б) журнальные статьи, статьи из трудов — фамилии и инициалы авторов, название журнала и год издания, том, номер журнала, выпуск, страницы, на которых помещена статья (через тире);

в) статьи из сборников — фамилии и инициалы авторов, название сборника (перед названием указывают — В кн.:), том, номер, выпуск, место издания, издательство, год, страницы, на которых помещена статья;

г) ссылка на авторское свидетельство — может помещаться только при указании года, номера и страницы бюллетеня «Открытия, изобретения...», в котором оно опубликовано;

д) в ссылке на диссертацию необходимо указать название института, в котором защищена диссертация, год защиты.

Иностранные фамилии давать в иностранной транскрипции.

7. В тексте, за исключением общепринятых сокращений — химических, физических, математических величин, мер (только после цифр), употребление сокращений не допускается.

8. На отдельном листе присылается краткий реферат статьи объемом не более 0,7 страницы машинописного текста, отпечатанного через два интервала.

9. Категорически воспрещается посылать один и тот же материал в разные издания.

Статьи, не удовлетворяющие перечисленным требованиям, будут возвращаться авторам.

Исходя из состояния портфеля, редакция может предложить автору переработать представленную им статью в краткое сообщение, по объему не превышающее 1,5—2 с и 2 илл.

Редакция оставляет за собой право отклонять статьи вследствие ограниченного объема журнала.

«Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 2, 1—96.